

УДК 537.312, 538.93

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ КЛАСТЕРАМИ МІДІ

І. Оленич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
iolenych@gmail.com*

У роботі досліджено структурні та електричні характеристики низькорозмірних систем на основі поруватого кремнію, модифікованого частинками міді. Встановлено, що методом електровибуху провідників можна отримати острівцеві утворення міді сферичної форми розміром від десятків нанометрів до декількох мікрон. Виявлено збільшення електропровідності поруватого шару, модифікованого кластерами міді. Встановлено активаційний механізм перенесення носіїв заряду в поруватому кремнії та низькорозмірних системах на його основі в температурному діапазоні 120–325 К та визначено енергію активації електропровідності.

Ключові слова: поруватий кремній, електровибух провідника, острівцеві утворення, активаційний механізм електропровідності.

Основні тенденції розвитку напівпровідникової електроніки пов'язані з наноструктурованими матеріалами. Значний інтерес викликає вивчення систем кремнієвих нанокристалів з квантовими властивостями, зокрема поруватого кремнію (ПК). Малі розміри нанокристалів ПК, велика площа їх поверхні, збільшена ширина забороненої зони у порівнянні з об'ємним кремнієм відкривають широкі можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем, оптоелектронних пристроїв та фотоелектричних перетворювачів [1-5]. Крім того, ПК може використовуватися як матриця для впровадження різноманітних наночастинок, що дозволяє створювати на його основі нанокompозити з керованими функціональними властивостями. Зокрема, було встановлено, що нанесення на поверхню ПК чи впровадження у пори наночастинок металів (золота, паладію, кобальту, нікелю, міді та ін.), сприяє підвищенню ефективності прояву оптичних, люмінесцентних, каталітичних властивостей матеріалу [6-9]. Науковий і практичний інтерес викликає інформація про електрофізичні властивості композитних систем на основі ПК і кластерів металів, зокрема, міді.

Одним з перспективних методів осадження на поверхню ПК дрібнодисперсних електропровідних неорганічних матеріалів є технологія електровибуху провідника (ЕВП), яка ґрунтується на швидкому перетворенні енергії електричного поля у внутрішню енергію матеріалу провідника під впливом потужного імпульсу струму [10-12]. Як наслідок, перегрітий метал вибухово диспергується. Основними перевагами такої технології є можливість регулювання параметрів процесу ЕВП для отримання необхідної дисперсності матеріалу провідника і необхідних геометричних характеристик

його частинок, а також можливість отримання дрібнодисперсних частинок оксидів, нітридів, карбідів металів або їх сумішей у випадку введення в реактор додаткових реагентів (повітря, суміші кисню та інертного газу, азоту, дистильованої води, органічних речовин тощо).

Тому мета роботи полягала у модифікації поверхні ПК частинками міді, осадженими методом ЕВП, і вивченні структурних та електричних характеристик низькорозмірних систем на основі поруватого кремнію.

Експериментальні шари ПК були отримані методом електрохімічного анодування пластинок монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм, електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см, кристалографічної орієнтації (100) в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$. Густина анодного струму і час травлення складала відповідно 30 мА/см² та 20 хвилин. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу хімічних реакцій формування ПК [13], робочу поверхню пластини опромінювали вольфрамовою лампою розжарення потужністю 500 Вт протягом всього процесу електрохімічного травлення.

На поверхню ПК термовакuumним методом були нанесені срібні контакти товщиною близько 0,5 мкм. Відстань між контактами становила близько 1 мм. Кут між напрямом потоку випаруваних атомів Ag і нормаллю до поверхні ПК становив 60°, що забезпечувало утворення електричного контакту на поверхні поруватого шару, уникаючи проникнення Ag в глибину пор.

Осадження на поверхню поруватого шару кластерів міді здійснювалось методом електровибуху мідних провідників у камері вакуумної установки ВУП-5М в атмосфері аргону при тиску близько 10⁻⁴ мм. рт. ст. Густина струму в імпульсі становила 150–300 кА/см², а тривалість імпульсу, визначена за допомогою цифрової відеокамери, не перевищувала 5 мс. Експериментальні зразки ПК, що слугували підкладками в процесі осадження, були розміщені на відстані близько 5 см від провідника.

Дослідження мікроструктури шарів ПК і частинок міді здійснювалось за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) Selmi PEMMA–102 та атомно-силового мікроскопу (АСМ) Solver-Pro.

Електрофізичні властивості композитних систем на основі ПК і мідних кластерів вивчилися методами вольт-амперних характеристик (ВАХ) при кімнатній температурі за допомогою електрометра В7-30 та термостимульованої провідності в температурному діапазоні 80–325 К. Експериментальні зразки розміщувались у кріостаті, в якому підтримувався вакуум на рівні залишкового тиску близько 10⁻³ мм. рт. ст., і попередньо охолоджувались до температури рідкого азоту. Дослідження температурної залежності провідності проводились в темноті за умов лінійного нагріву зразків з швидкістю 0,1 К/с у режимі змінного струму на частоті 1 МГц за допомогою цифрового L, C, R вимірювача Е7-12. Амплітуда тестуючого сигналу складала 250 мВ.

СЕМ дослідження поперечного перерізу експериментальних зразків ПК виявили утворення вузьких пор, які напрямлені вглибину кристалу перпендикулярно до поверхні (рис. 1). Аналіз СЕМ і АСМ зображень дав змогу встановити, що продуктами електровибуху мідних провідників є малі частинки сферичної форми, розміри яких складають від десятків нанометрів до декількох мікрон (рис. 2, рис. 3). Варто зазначити, що сферична форма частинок вказує на конденсацію матеріалу з рідкої фази. Оскільки процес ЕВП характеризується великою густиною струму в імпульсі, швидким

нагріванням до високих температур і екстремально високою густиною потужності, то виділене тепло не встигає поширитися вглиб матеріалу і навіть незначної енергії виявляється достатньо, щоб розігріти і розплавити невелику кількість речовини, швидке розширення якої призводить до диспергування провідника [11]. Як наслідок, диспергований матеріал конденсується на поверхні ПК у вигляді острівцевих утворень. Середній розмір частинок залежить від густини струму в провіднику та тривалості імпульсу і зменшується зі збільшенням густини струму в імпульсі.

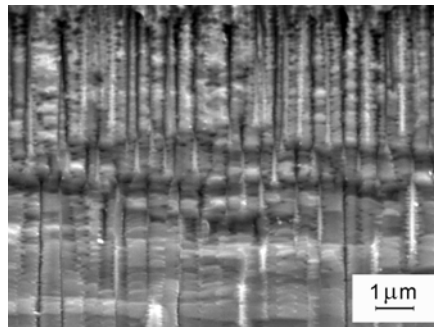


Рис. 1. SEM зображення поперечного перерізу експериментальних зразків ПК.

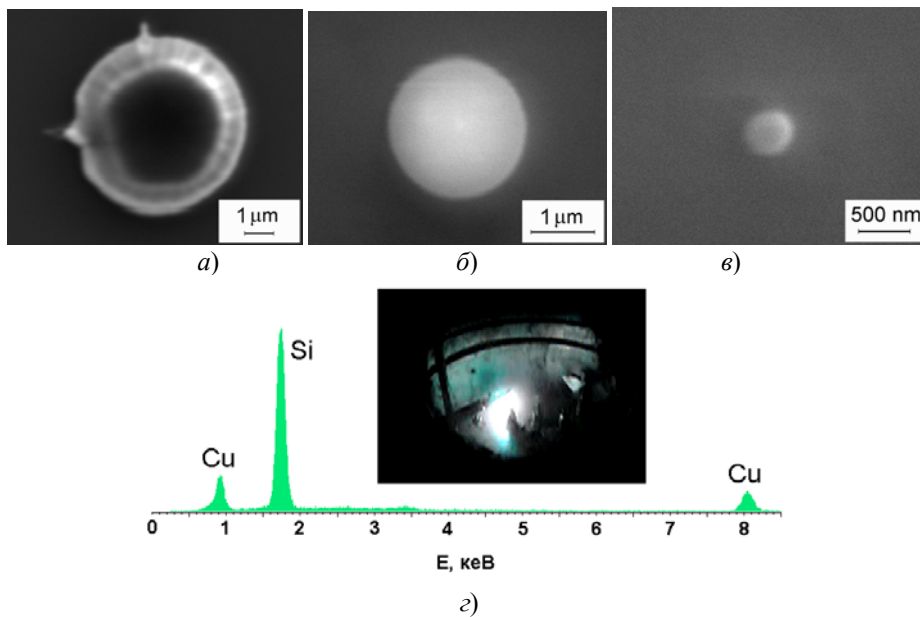


Рис. 2. SEM зображення частинок міді, отриманих методом ЕВП при густині струму 150 кА/см^2 (а), 200 кА/см^2 (б), 300 кА/см^2 (в) і рентгеноспектральний мікроаналіз (г) композитних систем ПК – кластери міді. На вставці: зображення процесу ЕВП.

Режим рентгеноспектрального мікроаналізу дав змогу визначити фазовий склад композитної системи. Крім піку з енергією 1,7 кеВ, який характерний для кремнію, спостерігались піки в енергетичних діапазонах 0,9 кеВ та 8,05 кеВ, які відповідають атомам міді (див. рис. 2, з).

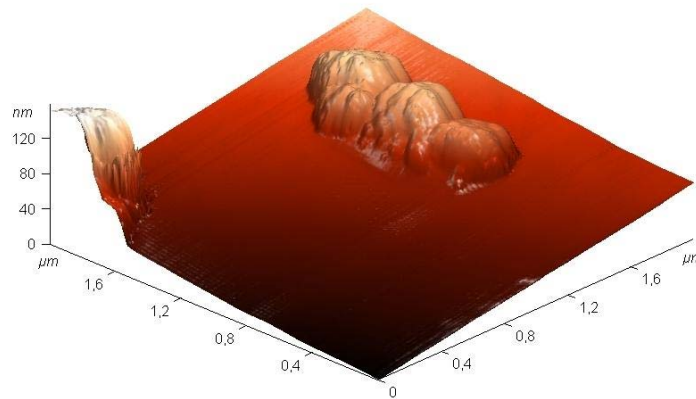


Рис. 3. АСМ зображення острівцевих утворень на кремнієвій підкладці, отриманих методом електровибуху мідного провідника.

Планарні вольт-амперні характеристики експериментальних зразків, виміряні в темноті за кімнатної температури, володіли симетричним, однак нелінійним характером (рис. 4) і можуть бути описані рівнянням

$$I = BU^m, \quad (1)$$

де B – стала, характерна для кожного зразка, що залежала від багатьох факторів: приготування ПК, умов зберігання зразків, умов осадження кластерів міді та ін., m – коефіцієнт варисторної нелінійності. Варисторний характер ВАХ може бути зумовлений рядом причин: струмами, обмеженими просторовим зарядом; існуванням бар'єрів між кремнієвими нанокристаллами поруватого шару; ефектом Пула-Френкеля [14,15]. Неоднорідність шарів ПК ускладнює однозначне трактування процесів зарядопереносу.

Крім того, спостерігалось збільшення електропровідності композитних систем ПК, модифікованого частинками міді, у порівнянні з вихідними структурами ПК, що може бути пов'язано з утворенням додаткових каналів проходження струму в досліджуваних системах.

Для встановлення механізмів переносу носіїв заряду в ПК і композитах на його основі досліджено температурні залежності електропровідності. Джерелом нерівноважних носіїв заряду в експериментальних структурах на основі ПК були як інжектвані з електродів, так і термостимульовані з рівнів захоплення електрони. Дослідження температурної залежності високочастотної (1 МГц) провідності в температурному інтервалі 80–325 К виявили експоненціальне збільшення електропровідності G експериментальних зразків з ростом температури (рис. 5), що свідчить про активаційну природу провідності.

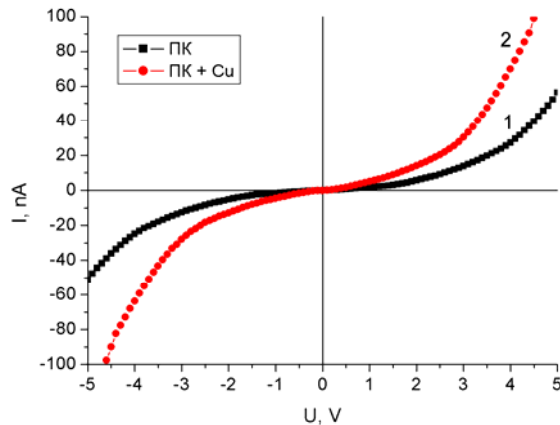


Рис. 4. Планарні ВАХ ПК і композитних систем на основі ПК і кластерів міді.

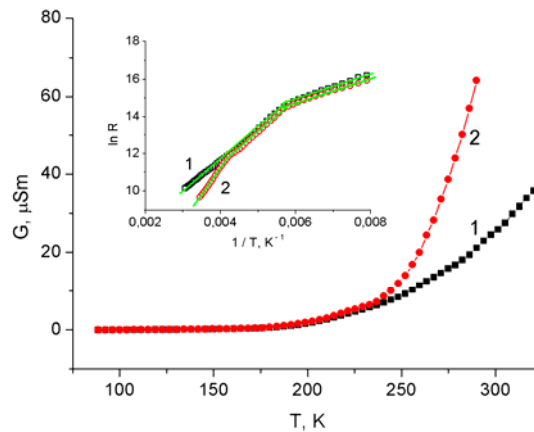


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності ПК (1) та композитних систем на основі ПК і кластерів міді (2). На вставці: залежність опору експериментальних зразків у координатах $\ln R - 1/T^{-1}$.

Аналіз температурних залежностей електропровідності ПК і композитів на його основі здійснювався на основі моделі неупорядкованих напівпровідників, для яких можуть реалізовуватися декілька механізмів провідності, роль яких різна в різних температурних інтервалах [16-18]. Температурна залежність опору експериментальних зразків в координатах $\ln R - 1/T$ приведена на вставці рис. 5. Лінійність цієї залежності вказує на активційний характер електропровідності і дає змогу оцінити енергію активації. У випадку ПК спостерігались дві температурні ділянки з наближеними межами 120–170 К та 170–325 К і значеннями енергії активації 0,06 еВ та 0,16 еВ, відповідно.

У випадку композитних систем на основі ПК і кластерів міді поряд з переходом від однієї активаційної ділянки до іншої при температурі 170 К спостерігалась ділянка з енергією активації близько 0,23 еВ в температурному діапазоні 240–290 К. Такий характер температурної залежності електропровідності композитних систем на основі ПК може бути зумовлений активаційним механізмом зарядопереносу через мережу острівцевих утворень міді [19].

Таким чином, на основі СЕМ і АСМ досліджень вивчено мікроструктуру ПК та острівцевих утворень міді, отриманих методом ЕВП. Встановлено, що переважно утворюються частинки сферичної форми, їх розміри зменшуються зі збільшенням густини струму в імпульсі та можуть складати від десятків нанометрів до декількох мікрон.

Комплексні дослідження ВАХ і температурних залежностей електропровідності дали змогу встановити механізми зарядопереносу в композитних системах на основі ПК. На основі експериментальних результатів можна зробити висновок про активаційний характер провідності шарів ПК, причому спостерігались різні значення енергії активації в температурних діапазонах 120–170 К та 170–325 К. Модифікація поверхні ПК кластерами міді збільшує електропровідність шарів ПК, що може бути пов'язано з утворенням додаткових каналів проходження струму, і зумовлює збільшення енергії активації електропровідності в температурному діапазоні 240–290 К.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Baratto C.* Multiparametric Porous Silicon Sensors / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri [et al.] // *Sensors*. – 2002. – V. 2. – P. 121–126.
2. *Монастирський Л.С.* Газоадсорбційні сенсорні структури на основі поруватого кремнію / Л.С. Монастирський, І.Б. Оленич, О.І. Аксіментьєва [та ін.] // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2011. – Т. 2(8), № 3. – С. 38–43.
3. *Peng K.Q.* Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion / K.Q. Peng, S.T. Lee // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – P. 198–215.
4. *Ünal B.* Photovoltaic properties of a novel stain etched porous silicon and its application in photosensitive devices / B. Ünal, A.N. Parbukov, S.C. Bayliss // *Opt. Mater.* – 2001. – V. 17. – P. 79–82.
5. *Pichonat T.* Realization of porous silicon based miniature fuel cells / T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 154. – P. 198–201.
6. *Amran T.S.* Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon / T.S. Amran, M.R. Hashim, N.K. Al-Obaidi [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V. 8. – P. 35–39.
7. *Соцкая Н.В.* Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, № 5. – С. 643–652.
8. *Венгер Е.Ф.* Влияние примеси золота на фотолуминесценцию и фотоэдс пористого кремния / Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, И.М. Кизяк [и др.] // *ФТП*. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 117–120.
9. *Оленич І.Б.* Електричні і фотоелектричні властивості поруватого кремнію, модифікованого наночастинами кобальту / І.Б. Оленич // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 04022-1–04022-4.

10. *Dash P.K.* Generation of nano-copper particles through wire explosion method and its characterization / P.K. Dash, Y. Balto // Res. J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – V. 1. – P.25–33.
11. *Яворовский Н.А.* Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва / Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 114–136.
12. *Баранов М.И.* Получение дисперсных материалов с микронными, субмикронными и наноструктурными частицами вещества при электрическом взрыве тонких металлических проводников / М.И. Баранов // Електротехніка і електромеханіка. – 2012. – № 4. – С. 45–49.
13. *Cullis A.G.* The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82. – P. 909–965.
14. *Аверкиев Н.С.* Перенос носителей заряда в пористом кремнии / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Н.Н. Смирнова // ФТП. – 2002. – Т. 36. – С. 355–359.
15. *Vakulenko O.V.* Varistor-like current-voltage characteristic of porous silicon / O.V. Vakulenko, S.V. Kondratenko, B.M. Shutov // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 1999. – V. 2, № 2. – P. 88–89.
16. *Мотт Н.* Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис – М.: Мир, 1982. – 658 с.
17. *Зимин С.П.* Прыжковая проводимость в мезопористом кремнии с малой пористостью, сформированном на p^+-Si / С.П. Зимин // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 11. – С. 1385–1387.
18. *Оленич І.Б.* Механізми переносу носіїв заряду в нанорозмірному поруватому кремнії / І.Б. Оленич, Л.С. Монастирський, Б.Л. Мельничук, Л.І. Ярицька // Нові технології. – 2008. – № 2 (20). – С. 197–200.
19. *Болтаев А.П.* Активационная проводимость в островковых металлических пленках / А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126. – С. 954–961.

Стаття: надійшла до редакції 16.03.2015,
доопрацьована 23.03.2015,
прийнята до друку 31.03.2015.

MODIFICATION OF POROUS SILICON SURFACE BY COPPER CLUSTERS

I. Olenych

*Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., UA-79005 Lviv, Ukraine
iolenych@gmail.com*

Structural and electrical characteristics of low-dimensional systems based on porous silicon modified by copper particles were investigated. It was established that by “electroexplosion” of conductors it is possible to create island-like spherical copper structures, which range in size from tens of nanometers to several microns. The increase of the porous layer conductivity due to copper cluster modification was detected. It was established that the activation mechanism of charge transfer occurs in porous silicon and related low-dimensional systems in the temperature range of 120–325 K. Corresponding activation energy has been estimated.

Key words: porous silicon, wire explosion, island formation, activation mechanism of conductivity.

МОДИФИКАЦІЯ ПОВЕРХНОСТІ ПОРИСТОГО КРЕМНІЯ КЛАСТЕРАМИ МЕДИ

І. Оленич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
iolenych@gmail.com*

В работе исследованы структурные и электрические характеристики низкоразмерных систем на основе пористого кремния, модифицированного частицами меди. Показано, что методом электрического взрыва проводников можно получить островковые образования меди сферической формы размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Выявлено увеличение электропроводности пористого слоя, модифицированного кластерами меди. Установлен активационный механизм переноса носителей заряда в пористом кремнии и низкоразмерных системах на его основе в температурном диапазоне 120–325 К и определена энергия активации электропроводности.

Ключевые слова: пористый кремний, электровзрыв проводника, островковые образования, активационный механизм электропроводности.