

## Електричні і фотоелектричні властивості поруватого кремнію, модифікованого наночастинками кобальту

І.Б. Оленич\*

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 19.05.2014; опубліковано online 29.11.2014)

У роботі досліджено електричні та фотоелектричні характеристики сендвіч-структур на основі поруватого кремнію, модифікованого наночастинками кобальту. Виявлено збільшення електропровідності експериментальних структур, а також, величини фотоерс та фотоструму у випадку впровадження кобальту в матрицю поруватого кремнію. Вивчені спектральні характеристики фотовідгуку бар'єрних структур в діапазоні довжин хвиль 450-1100 нм. Досліджено температурні залежності фотоерс та енергетичні характеристики структур на основі поруватого кремнію, модифікованого наночастинками кобальту. Отримані результати розширюють перспективу застосування поруватого кремнію у фотоелектроніці та сенсоріці.

**Ключові слова:** Поруватий кремній, Наночастинки кобальту, Вольт-амперна характеристика, Фотовідгук, Спектральна характеристика.

PACS numbers: 73.63. – b, 73.50.Pz

### 1. ВСТУП

Одним з пріоритетних напрямів розвитку науки і технологій є створення наноматеріалів з унікальними фізичними, електрохімічними, каталітичними властивостями, що відкриває широкі можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем та фотоелектричних перетворювачів. До таких наноструктурованих матеріалів належить поруватий кремній (ПК). Малі розміри нанокристалів ПК, велика площа їх поверхні, збільшена ширина забороненої зони у порівнянні з об'ємним кремнієм зумовлюють широкі перспективи застосування цього матеріалу в мікро-, нано-, і оптоелектроніці, сенсоріці та енергетиці [1-5].

Крім того, ПК може використовуватися як матриця для впровадження різноманітних наночастинок, що дозволяє створювати на його основі наноконструкції з керованими функціональними властивостями. Зокрема, було встановлено, що нанесення на поверхню ПК чи впровадження у пори наночастинок металів (золота, паладію, нікелю, міді та ін.), сприяє підвищенню ефективності прояву оптичних, люмінесцентних, каталітичних властивостей матеріалу [6-9]. Колективне збудження електронів провідності в металевих наночастинках (поверхневий плазмонний резонанс) під впливом електромагнітного випромінювання зумовлює посилення оптичних ефектів композиційного середовища.

Науковий і практичний інтерес викликають низькорозмірні системи на основі ПК з інкорпорованими наночастинками феромагнітного металу, які володіють цікавими магнітооптичними характеристиками [10, 11]. Крім того, актуальною є інформація про електрофізичні властивості "магнітних" наноконструкцій на основі кремнію.

Тому мета роботи полягала у модифікації поверхні нанокристалів ПК електрохімічно осадженими наночастинками кобальту та вивченні електричних і фотоелектричних властивостей модифікованих структур на основі ПК. Слід зазначити, що метод елект-

рохімічного осадження металів має незаперечні переваги, оскільки він порівняно простий, дешевий і сумісний з традиційною технологією одержання ПК.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Шари ПК формувались методом електрохімічного анодування пластин 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  $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$ . Для одержання однорідного поруватого шару на тильну поверхню кремнієвої підкладки попередньо було нанесено термовакуумним методом та відпалено за температури 450 °С протягом 20 хв плівку золота, яка також слугувала контактом для подальших вимірювань. Густина анодного струму і час травлення складали відповідно 30 мА/см<sup>2</sup> та 5 хвилин. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК [12], робоча поверхня пластини опромінювалась білим світлом протягом всього процесу електрохімічного травлення. Отримані структури розділялись на зразки площею  $\approx 1 \text{ cm}^2$ .

Впровадження в матрицю ПК фрагментів кобальту здійснювалось електрохімічним методом з 20 % розчину ацетату кобальту  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$  при проходженні постійного струму 20 мА протягом 10 хв. Контроль впровадження наночастинок металів в поруватий шар здійснювався за допомогою растрового електронного мікроскопу Selmi PEMMA-102.

Електричний контакт до поруватого шару діаметром 6 мм формувался методом термовакуумного нанесення напівпрозорої плівки срібла. 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.

\* iolenych@gmail.com

Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) проводились згідно з стандартними методиками з кроком 50 мВ при проходженні струму через структури в напрямку, перпендикулярному до поверхні. Фотоелектричні явища досліджувались за умов опромінення структур зі сторони поруватого шару випромінюванням світлодіода FYLP-1W-UWB-A з потужністю 1 Вт, світловим потоком 76 люмен. Вимірювання спектральних залежностей фотоерс та фотоструму проводились на стандартному оптичному обладнанні з використанням дифракційного монохроматора і лампи розжарення (2800 К). Спектри фотовідклику нормувались на криву випромінювання чорного тіла з температурою 2800 К (криву Планка) і коректувались з врахуванням спектральної чутливості установки.

Вивчення енергетичних характеристик структур Au – n-Si – ПК – Ag проводилось з використанням світловипромінюючого діода, інтенсивність випромінювання якого прямо пропорційна струму. У випадку дослідження температурних залежностей фотоерс експериментальні зразки розміщувались у криостаті, в якому підтримувався вакуум на рівні залишкового тиску близько  $10^{-3}$  мм. рт. ст., і попередньо охолоджувались в темноті. Вимірювання проводились за умов лінійного нагріву зразків від температури 80 К до 325 К з швидкістю 0,1 К/с.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз поверхні ПК та поперечного перерізу експериментальних зразків методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) у режимах пружно відбитих електронів та рентгенівського мікроаналізу дозволив встановити, що значна кількість електроосадженого кобальту знаходилась у приповерхневому шарі ПК. У режимі пружно відбитих електронів ділянки СЕМ-зображення з більшою яскравістю ідентифікуються як утворені кластери металу (Рис. 1). В глибині поруватого шару кобальт розміщувався на стінках між порами у вигляді наночастинок, розміри яких досягали декількох десятків нанометрів.

Режим рентгеноспектрального мікроаналізу дозволяє визначити фазовий склад композитної структури. Крім піку з енергією 1,7 кеВ, який характерний для кремнію, спостерігались піки в енергетичних діапазонах 0,8 кеВ, 6,95 кеВ та 7,65 кеВ, які відповідають атомам кобальту.

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) сендвіч-структур Au – n-Si – ПК – Ag, виміряні в темноті за кімнатної температури, володіли випрямляючим характером, що ймовірно зумовлено бар'єром Шоттки (Рис. 2). Пряма вітка ВАХ відповідала позитивному потенціалу на кремнієвій підкладці відносно Ag контакту на поруватому шарі. Слід зазначити, що коефіцієнт випрямлення був більшим у випадку структур, модифікованих наночастинками кобальту. Це може бути зумовлено як більшою площею контакту метал-кремній, так і модифікацією електронних параметрів нанокристалів ПК внаслідок взаємодії кремнію з металом. Крім того, спостерігалось збільшення електропровідності дослідних структур з інкорпорованими наночастинками кобальту, що може бути пов'язано з утворенням додаткових каналів проходження струму через поруватий шар.

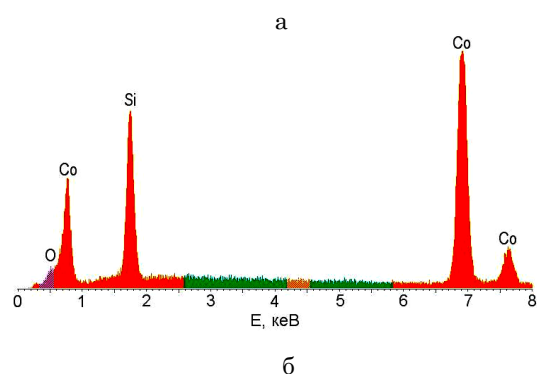
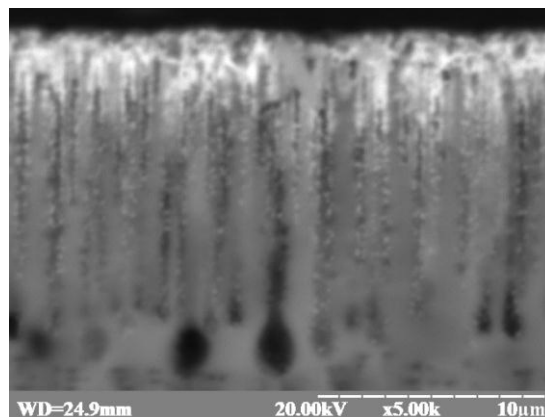


Рис. 1 – СЕМ зображення (а) і діаграма рентгенівського мікроаналізу (б) поперечного перерізу ПК з інкорпорованими наночастинками кобальту

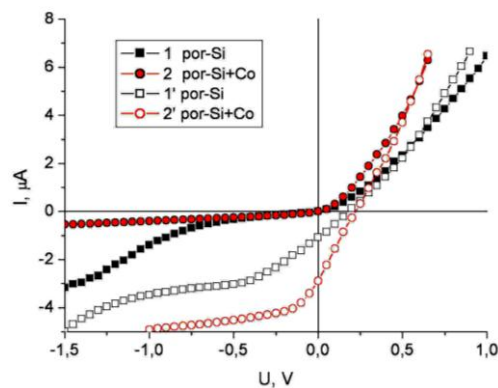


Рис. 2 – ВАХ вихідної структури Au – n-Si – ПК – Ag (1,1') та модифікованої наночастинками кобальту (2, 2'): 1, 2 – в темноті, 1', 2' – під впливом освітлення поверхні ПК випромінюванням світлодіода FYLP-1W-UWB-A

Під впливом освітлення поверхні ПК випромінюванням світлодіода з світловим потоком 76 люмен ВАХ експериментальних зразків змінювались подібно до фотодіодних структур. У фотогальванічному режимі спостерігалась поява фотоерс негативного знаку на напівпрозорому Ag контакті.

Значення фотоерс і фотоструму були більшими для структур Au – n-Si – ПК – Ag модифікованих наночастинками кобальту, що може бути пов'язано з більшою площею контакту метал-напівпровідник.

Спектральні залежності фотоерс бар'єрних структур Au – n-Si – ПК – Ag приведені на Рис. 3. Спектри фотоерс в режимі холостого ходу були подібними до спектру фотовідгуку гетеропереходів ПК – кремній

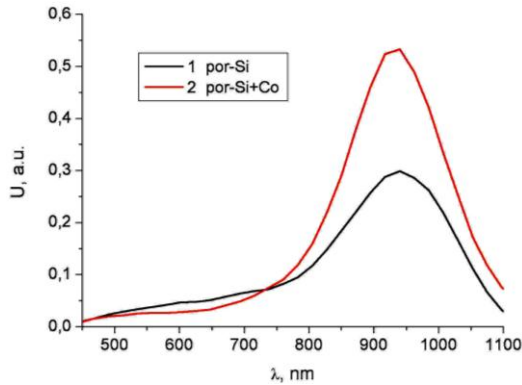


Рис. 3 – Спектральна залежність фотоерс структури Au – *n*-Si – ПК – Ag (1) та модифікованої наночастинками кобальту (2)

[13, 14] і характеризувались широким максимумом в діапазоні 950 нм. Крім того, спостерігалось зменшення спектральної фоточутливості модифікованих кобальтом структур на основі ПК у короткохвильовій області. Це може бути пов'язано з шунтуванням квантово-розмірних нанокристалів ПК інкорпорованими частинками кобальту. При переході до режиму короткого замикання характер спектральної залежності фотоструму відповідав спектрами фотоерс.

Температурні залежності фотоерс дослідних структур в діапазоні 80-300 К володіли немонотонним характером з максимумом при температурі близько 200 К (Рис. 4). Для структури Au – *n*-Si – ПК – Ag, модифікованої наночастинками кобальту, спостерігався додатковий максимум фотоерс при температурі близько 100 К.

Спостережуваний немонотонний характер одержаних температурних залежностей може визначатись рядом причин, зокрема, зміною з температурою положення рівня Фермі, наявністю рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду як на поверхні кремнієвих нанокристалів, так і на границі поруватого шару з підкладкою, та ін. [8, 15]. Зокрема, різні за природою та енергією активації рівні захоплення були виявлені в ході досліджень термостимульованої провідності та деполяризації ПК [16, 17]. Величина фотосигналу залежала від часу утримання носіїв на рівнях захоплення, який зростає із зниженням температури.

З метою одержання додаткової інформації про фотоелектронні процеси в структурах Au – *n*-Si – ПК – Ag були досліджені їх енергетичні характеристики. Характер залежностей фотоерс від інтенсивності опромінення був схожим з сигналом фотодіода, однак спостерігалось відхилення від лінійності енергетичних залежностей фотоструму (Рис. 5).

Така сублінійна залежність фотоструму від інтенсивності освітлення також може бути пов'язана із захопленням носіїв пастками. Одержані результати свідчать про більш складну, ніж діодна, структуру досліджених систем.

#### 4. ВИСНОВКИ

У роботі експериментально встановлено, що застосування електрохімічного методу забезпечує

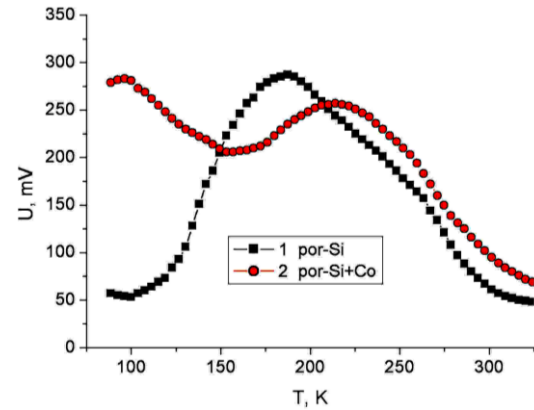


Рис. 4 – Температурні залежності фотоерс структури Au – *n*-Si – ПК – Ag (1) та модифікованої наночастинками кобальту (2) під впливом освітлення поверхні ПК випромінюванням світлодіода FYLP-1W-UWB-A

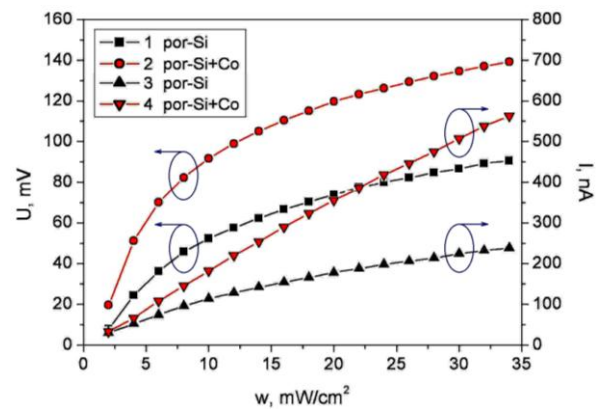


Рис. 5 – Залежність фотоерс (1, 2) та фотоструму (3, 4) структури Au – *n*-Si – ПК – Ag (1, 3) та модифікованої наночастинками кобальту (2, 4) від інтенсивності освітлення

ефективне впровадження кобальту в шари ПК, в результаті чого спостерігалось формування на стінках між порами металевих наночастинок, розміри яких досягали декількох десятків нанометрів. Аналіз ВАХ фоточутливих бар'єрних структур Au – *n*-Si – ПК – Ag показав, що впровадження у поруватий шар наночастинок кобальту зумовлює зростання електропровідності сендвіч-структур та збільшення величини фотосигналу, що може бути пов'язано з більшою площею контакту метал-напівпровідник і утворенням додаткових каналів проходження струму через поруватий шар.

На основі температурних залежностей фотоерс та енергетичних характеристик експериментальних структур Au – *n*-Si – ПК – Ag виявлено існування рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду, які значним чином впливають на електронні процеси в наноструктурах ПК. Висока чутливість структур Au – *n*-Si – ПК – Ag у видимій та ближній ІЧ областях спектру розширює перспективу використання ПК у фотоприймачах. Одержані результати також можуть бути використані у сенсоріці та енергетиці для ефективного формування нанокаталізаторів у поруватих матеріалах.

## Электрические и фотоэлектрические свойства пористого кремния, модифицированного наночастицами кобальта

И.Б. Оленич

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина

В работе исследованы электрические и фотоэлектрические характеристики сэндвич - структур на основе пористого кремния, модифицированного наночастицами кобальта. Выявлено увеличение электропроводности экспериментальных структур, а также величины фотоэдс и фототока в случае внедрения кобальта в матрицу пористого кремния. Изучены спектральные характеристики фотоответа барьерных структур в диапазоне длин волн 450-1100 нм. Исследованы температурные зависимости фотоэдс и энергетические характеристики структур на основе пористого кремния, модифицированного наночастицами кобальта. Полученные результаты расширяют перспективу применения пористого кремния в фотоэлектронике и сенсорике.

**Ключевые слова:** Пористый кремний, Наночастицы кобальта, Вольт-амперная характеристика, Фотоотклик, Спектральная характеристика.

## Electrical and Photoelectrical Properties of Porous Silicon Modified by Cobalt Nanoparticles

I.B. Olenych

Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

In this work, the electrical and photovoltaic properties of sandwich structures based on porous silicon modified by cobalt nanoparticles were investigated. The increase of electrical conductivity, photovoltage and photocurrent of experimental structures was detected for the case of introduction of cobalt into the porous silicon matrix. The spectral characteristics of photoresponse of the barrier structures in the 450-1100 nm wavelength range were studied. The temperature dependences of photovoltage and energy characteristics of the structures based on porous silicon modified by cobalt nanoparticles were measured. The results extend the perspectives of porous silicon in photoelectronics and sensor electronics.

**Keywords:** Porous silicon, Cobalt nanoparticles, Current-voltage characteristics, Photoresponse, Spectral characteristics.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. K.Q. Peng, S.T. Lee, *Adv. Mater.* **23**, 198 (2011).
2. B. Ünal, A.N. Parbukov, S.C. Bayliss, *Opt. Mater.* **17**, 79 (2001).
3. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi, *Sensors* **2**, 121 (2002).
4. S. Ozdemir, J. Gole, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, 92 (2007).
5. T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, *J. Power Sources* **154**, 198 (2006).
6. Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова, С.В. Макаров, *Сорбционные и хроматографические процессы* **9**, 643 (2009).
7. T.S. Amran, M.R. Hashim, N.K. Al-Obaidi, H. Yazid, R. Adnan, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 35 (2013).
8. E.F. Venger, S.I. Kirillova, I.M. Kizyak, É.G. Manoilov, V.E. Primachenko, *Semiconductors* **38**, 113 (2004).
9. Н.А. Яштулов, С.С. Гаврин, А.А. Ревина, В.Р. Флид, *Изв. РАН. Сер. хим.* № 8, 1450 (2010).
10. E.A. Gan'shina, M.Yu. Kochneva, D.A. Podgorny, P.N. Sheerbak, G.B. Demidovich, S.N. Kozlov, *Phys. Solid State* **47**, 1383 (2005).
11. F.A. Korolev, E.A. Gan'shina, G.B. Demidovich, S.N. Kozlov, *Phys. Solid State* **49**, 528 (2007).
12. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
13. І.Б. Оленич, Л.С. Монастирський, О.І. Арсіментьєва, Б.С. Соколовський, *ФХТТ* **13**, 1011 (2012).
14. I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, B.S. Sokolovskii, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 3, 25 (2012).
15. E.F. Venger, T.Ya. Gorbach, S.I. Kirillova, V.E. Primachenko, V.A. Chernobai, *Semiconductors* **36**, 330 (2002).
16. Л. Монастирський, М. Панасюк, І. Оленич, *Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична* **35**, 54 (2002).
17. L.V. Grigor'ev, I.M. Grigor'ev, M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov, L.M. Sorokin, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 750 (2006).