

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, І.П. Островський,
Ю.М. Ховерко, Р.М. Корецький, С.Ю. Яцухненко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ В ОКОЛІ ПЕРЕХОДУ МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИК

© Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю., 2013

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko,
R.M. Koretskyu, S.Yu. Yatsukhnenko

ELECTRICAL PERFORMANCES OF SI WHISKERS IN THE RANGE OF METAL-INSULATOR TRANSITION

© Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Khoverko Yu.M., Koretskyu R.M., Yatsukhnenko S.Yu., 2013

Дослідження електропровідності ниткоподібних мікрокристалів Si з діаметром порядку 30–40 мкм і питомим опором ($\rho_{300\text{K}} = 0,009\text{--}0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), легованих домішкою бору до концентрацій, що відповідає близькості переходу метал-діелектрик в температурному інтервалі 4,2–70 К, частотному діапазоні 0,01–250 $\cdot 10^3$ Гц показали, що імпеданс зразків залежно від значення температури має ємнісний (4,2–20 К) або індуктивний (30–70 К) характер, значення якого визначається концентрацією легуючої домішки.

Ключові слова: ниткоподібні кристали, імпеданс спектроскопія, перехід метал-діелектрик, поверхня, кремній.

The paper deals with investigation of conductivity of Si microcrystals with diameters 30, 40 mkm and resistivity ($\rho_{300\text{K}} = 0,009\text{--}0,02 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$), doped with B impurity to concentration in the vicinity to metal-insulator transition in temperature range 4,2–70 K, frequency range 0,01–250 $\cdot 10^3$ Hz, showed that the impedance of the sample, depending on the temperature has a capacitive (4,2–20 K) or inductive (30–70 K) character which value is determined by the concentration of dopant.

Key words: whiskers, impedance spectroscopy, metal-insulator transition, surface, silicon.

Вступ

Ниткоподібні кристали (НК) кремнію, завдяки своїм унікальним розмірам, формі й властивостям, останнім часом усе ширше застосовуються у науці і техніці [1–3]. З іншого боку, ниткоподібні кристали – це майже ідеальні модельні об'єкти для фізичних досліджень, оскільки дають змогу в широких межах змінювати ступінь досконалості структури і в такий спосіб моделювати різні умови для перевірки та уточнення існуючих уявлень і отримання нових даних про фізичну природу багатьох процесів, що відбуваються у твердих тілах. Дослідження електричних та магнітних властивостей НК Si цікаві як з практичного, так із фундаментального погляду, завдяки їх унікальним властивостям (високі показники механічної міцності, рухливості носіїв заряду тощо). Проте останнім часом у них виявлено низку ефектів, зокрема зміщення смуг фундаментального оптичного поглинання в короткохвильову область [4],

наявність магнітного впорядкування [5], нехарактерного для масивного Si, які вказують на зростання значення поверхні у формуванні властивостей кристала.

Як відомо, детальнішу інформацію про ступінь досконалості кристалів можна отримати на основі результатів імпедансної спектроскопії [6–8]. Зокрема наявність уявної частини імпедансу може вказувати на неоднорідності у зразках [8], наявність бар'єрів [7], зерених границь [6]. Імпедансні дослідження НК Si з концентрацією домішки бору з діелектричного боку переходу метал-діелектрик (ПМД), проведені у попередніх роботах [9,10], вказують на наявність смісного характеру імпедансу в досліджуваних кристалах в низькотемпературній області 4,2–20 К. Смісний характер імпедансу НК Si пов'язується зі стрибковою провідністю у кристалах, де на основі теорії Мотта визначені радіуси локалізації носіїв заряду поблизу домішок, а також характерні довжини стрибків [9]. Проте дослідження імпедансу НК Si з металевого боку ПМД, а також у ширшому інтервалі температур ще не проводилося. Тому метою цієї роботи було встановлення закономірностей поведінки електричних характеристик ниткоподібних кристалів кремнію з концентрацією домішки бору, що відповідає провідності як з діелектричного, так і з металевого боку ПМД, в інтервалі температур 4,2–70 К.

Методика експерименту

Об'єктом дослідження були вибрані мікрокристали кремнію р-типу провідності, отримані методом хімічних транспортних реакцій; легування досліджуваних НК проводилось бором у процесі вирощування до концентрацій поблизу переходу метал-діелектрик. Критична концентрація в кристалі Si, що відповідає ПМД, становить $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [2]. Для досліджень були відібрані три групи зразків з питомим опором $\rho_{300\text{K}} = 0,009 \text{ Ом} \times \text{см}$, $0,01 \text{ Ом} \times \text{см}$ та $0,02 \text{ Ом} \times \text{см}$, концентрація акцепторів яких відповідає металевому та напівпровідниковому типу провідності поблизу ПМД.

Мікрокристали Si мали поперечні розміри 30–40 мкм і довжину 3–5 мм. Для формування омичних електричних контактів до досліджуваних зразків НК Si використовувались дротини Pt діаметром 5 мкм, які утворюють евтектику з кремнієм при імпульсному зварюванні. Ця методика була апробована і описана в попередніх дослідженнях і дозволяє [3] вимірювати опір кристала за чотириконтактною схемою вздовж кристала та впоперек кристала, який надалі називатимемо відповідно поздовжнім та поперечним опором. Для дослідження поперечного опору контакти створювали на перетині мікрокристала так, що на одній грані шестигранного кристала розміщували потенціометричні контакти, а на прилеглих гранях – струмові (рис. 1а.).

Імпеданс досліджуваних зразків вимірювався з використанням синхронного детектора DSP *Lock-In-Amplifier* Ametek 7265 на змінному струмі у діапазоні частот 0,01–250 кГц в інтервалі температур 4,2–70 К. Отримані частотні залежності перераховувалися у дійсну Z' і уявну Z'' компоненти імпедансу і провідності s' , s'' з подальшим аналізом експериментальних даних у межах наближення еквівалентних схем.

Для аналізу вкладу ліній передачі на результати вимірювань, які проводилися на змінному струмі, було використано теорію чотириполюсника [11], що дозволило усунути негативний внесок ліній передачі на результати вимірювань. Схематичне зображення вимірювальної системи зображено на рис. 1, б.

У випадку лінійного пасивного чотириполюсника, зображеного на рисунку, рівняння ліній зв'язку виражається через комплексну матрицю передачі так:

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_2 \\ I_2 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Якщо Z_x – імпеданс зразка, то з врахуванням співвідношення $Z_x = V_2/I_2$ прилад показуватиме значення

$$Z = \frac{V_1}{I_1} = \frac{AV_2 + BI_2}{CI_2 + DI_2} = \frac{AZ_x + B}{CZ_x + D}. \quad (2)$$

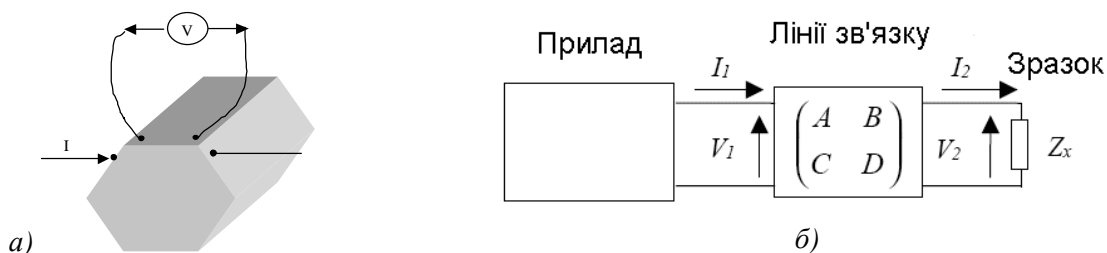


Рис. 1. Схематичне зображення процесу вимірювання поперечного опору зразка (а) та вимірювальної системи (б) для визначення внеску лінії передачі у результати вимірювань опору НК кремнію

Визначивши імпеданс холостого ходу $Z_0 = Z_{(Z_x = \infty)} = A/C$ і короткого замикання $Z_S = Z_{(Z_x = 0)} = B/D$, враховуючи, що чотириполосник є зворотним і симетричним [11] і для нього $A = D$, після перетворень знаходимо

$$Z_x = \frac{Z_S - Z}{Z/Z_0 - 1} \tag{3}$$

Співвідношення (3) є основою для широкого використання у промислових приладах алгоритму “Open-Short” [11].

При опрацюванні експериментальних даних для отримання значень параметрів елементів еквівалентної схеми, що описує процеси у кристалах, проводилось моделювання з використанням програми Zview [12]. Моделювання базується на методі послідовного наближення, в результаті якого знаходять максимально близьке значення між експериментальними і розрахованими значеннями параметрів еквівалентної схеми. Програма дає змогу оцінити також величину відносної похибки відхилення характеристик еквівалентної електричної схеми від експериментальних даних [13].

Результати експериментальних досліджень

Для визначення значення та характеру температурного ходу імпедансу досліджуваних зразків було проведено вимірювання на змінному струмі в інтервалі частот 0,01–250 кГц в інтервалі температур 4,2–70 К. Отримані залежності імпедансу за фіксованих температур досліджуваних НК Si, які знаходяться в околі переходу метал-діелектрик з відповідними питомими опорами 0,009 Ом × см, 0,01 Ом × см та 0,02 Ом × см, наведені на рис. 2, 3 та 4, відповідно.

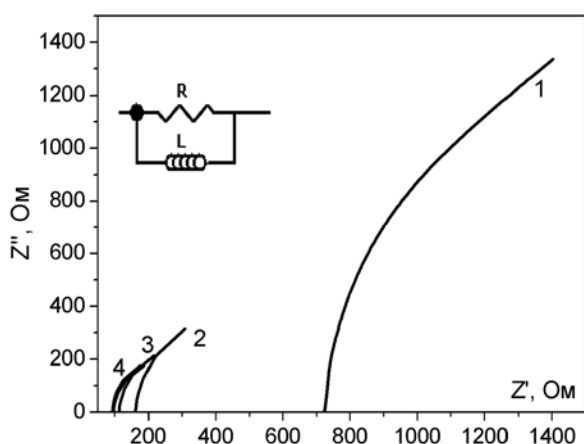


Рис. 2. Діаграма Найквіста для поздовжнього опору НК Si ($\rho_{300K} = 0,009 \text{ Ом} \times \text{см}$, $d = 30 \text{ мкм}$) за температури 4,2 К (1), 20К (2), 50 К (3) та 70 К (4)

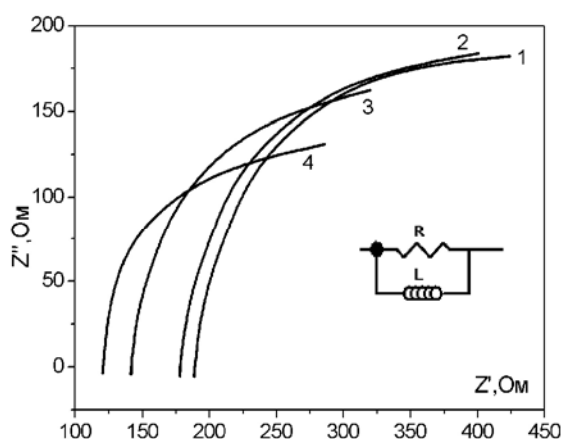


Рис. 3. Діаграма Найквіста для поздовжнього опору НК Si ($\rho_{300K} = 0,01 \text{ Ом} \times \text{см}$, $d = 30 \text{ мкм}$) за температури 4,2 К (1), 20К (2), 50 К (3) та 70 К (4)

Результати експерименту щодо імпеданс-спектроскопії досліджуваних зразків наведені в комплексній площині в координатах $Z''-Z'$ (діаграма Найквіста). Графічно діаграма Найквіста представлена півколом з додатним значенням реактивної складової повного опору в межах еквівалентних схем моделюється паралельною RL ланкою. Характер такої залежності прийнято інтерпретувати як імпеданс індуктивного типу, тоді як півколо з від'ємним значенням реактивної складової опору в рамках еквівалентних схем моделюється паралельною RC ланкою та інтерпретується як ємнісний імпеданс [14, 15].

Як видно з рис.2 для зразків з високим рівнем легування (з металевим типом провідності) діаграма Найквіста у всьому температурному інтервалі вимірювань має достатньо велику індуктивну складову опору. Для зразків із більшим питомим опором (з напівпровідниковим типом провідності) в низькотемпературній області присутній ємнісний імпеданс (рис. 4), який може бути пов'язаний із реалізацією стрибкової провідності [2,9], зокрема з процесом перезарядки атомів домішки в домішковій підсистемі. Характерним є і те, що зі збільшенням питомого опору температурна область, в якій спостерігається ємнісний характер імпедансу, розширюється. Однак незалежно від рівня легування після термоактивації в усіх зразках спостерігається індуктивний характер імпедансу.

Індуктивний характер імпедансу для НК Si виявлено вперше і може бути пов'язаний із тим, що відношення поверхні до об'єму зростає в НК порівняно з масивними зразками. Як наслідок починають виконувати функцію електронні процеси на поверхні напівпровідника.

Для перевірки припущення про збільшення значення поверхневої провідності ми дослідили поперечний та поздовжній імпеданс зразків. При постановці задачі цих досліджень враховано міркування, що у разі вимірювання поперечного опору зразків струм поширюється в основному по поверхні зразка (див. рис. 1, а). Типові результати досліджень температурних залежностей питомого опору кристала з питомим опором $\rho_{300K} = 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ в поперечному та поздовжньому напрямі наведені на рис. 5. Як видно з рисунка, поперечна провідність виявилася значно вищою, ніж поздовжня. Отримані дані погоджуються з результатами Оже-спектроскопії [16] поверхневого вмісту НК з послідовним травленням поверхневих шарів іонами Ag^+ (рис. 6), з якого чітко видно зростання концентрації бору в поверхневому шарі.

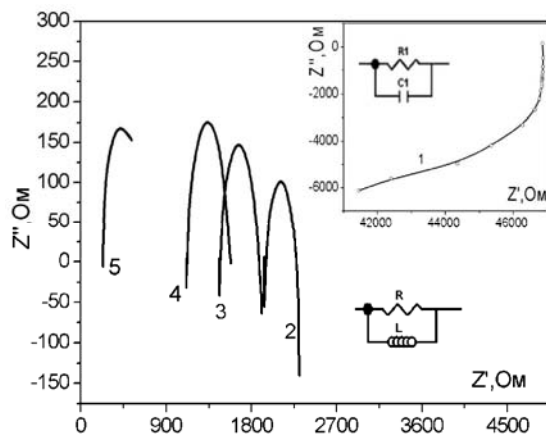


Рис. 4. Діаграма Найквіста для поздовжнього опору НК Si ($\rho_{300K} = 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $d = 30 \text{ мкм}$) за температури 4,2 К (1), 20 К (2), 30 К (3), 60 К (4) та 70 К (5)

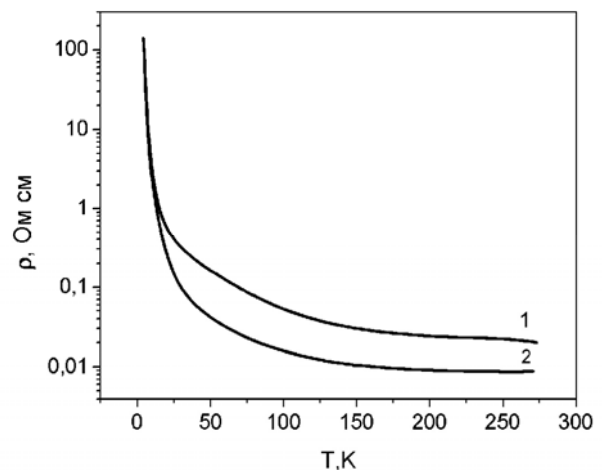


Рис. 5. Температурна залежність поздовжнього (1) і поперечного (2) опору легуваного НК Si ($\rho_{300K} = 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $d = 30 \text{ мкм}$)

Результати досліджень імпедансу для зразка з $\rho_{300K} = 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ наведені на рис. 7 та 4 для поперечного та поздовжнього напрямку, відповідно. Ці результати вказують, що за низьких температур відбувається зростання індуктивної складової провідності в поперечному до зразка напрямку порівняно з поздовжнім. Це ще раз підтверджує факт, що індуктивний характер провідності пов'язаний в основному з поверхневою провідністю. Наприклад, з рис. 4 видно, що на

низьких частотах (до 10^3 Гц) спостерігається резистивний характер провідності, який з підвищенням частоти стає індуктивним.

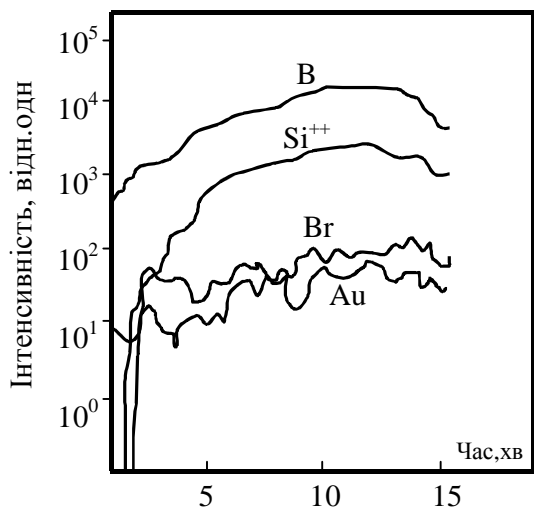


Рис. 6. Результати Оже-спектроскопії нитко-подібних кристалів кремнію залежно від часу іонного травлення поверхні зразків

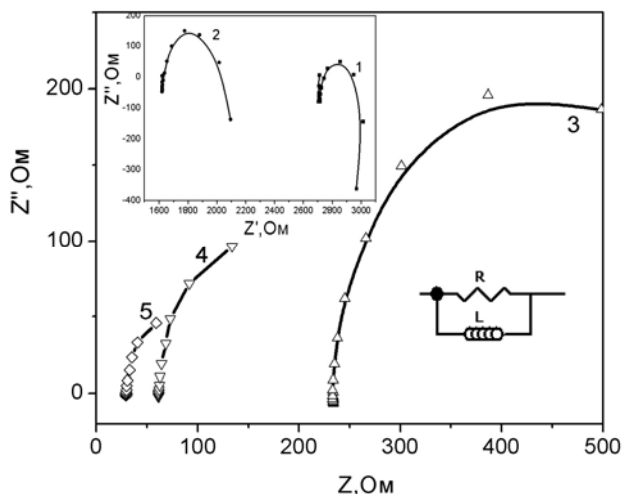


Рис. 7. Діаграма Найквіста для поперечного опору легованого НК Si ($\rho_{300K} = 0,02 \text{ Ом} \times \text{см}$, $d = 30 \text{ мкм}$) за температури 4,2 К (1), 10 К (2), 20 К (3), 30 К (4) та 40 К (5)

Як видно з рис. 8, еквівалентна індуктивність зменшується з підвищенням концентрації носіїв заряду, що може бути пов'язано з частковою компенсацією поверхневих рівнів вільними носіями заряду. З підвищенням температури еквівалентна індуктивність усіх зразків зменшується за квазілінійним законом. Однак для поперечної ділянки кристала (крива 4) можна виділити дві характерні ділянки: стрімке спадання індуктивності в області низьких температур 4,2–20 К та повільна квазілінійна зміна індуктивності в області температур 30–70 К.

Порівняння еквівалентної індуктивності позовжньої та поперечної ділянки кристала показало, що з підвищенням температури еквівалентна індуктивність при вимірюваннях поперечного опору кристала зменшується за експоненціальним законом і становить температуру $\sim 1 \text{ мГн}$, тоді як для позовжніх кристалів еквівалентна індуктивність зменшується за квазілінійним законом. За результатами Оже-спектроскопії кристала на поверхні спостерігається більша концентрація домішок, в результаті чого розширюється домішкова зона та істотно зменшується енергія активації домішки. Тому в інтервалі температур 4,2–20 К відбувається термоактивація домішок, а генеровані вільні носії розсіюються на поверхневих станах дефектів, роблячи індуктивний внесок в імпеданс кристала. При вищих температурах за рахунок термоактивації більшої кількості носіїв індуктивний внесок істотно зменшується.

Високі значення індуктивності виявлені в НК Si, може знайти використання у мікроелектронних приладах, зокрема в лініях затримки, генераторах тощо.

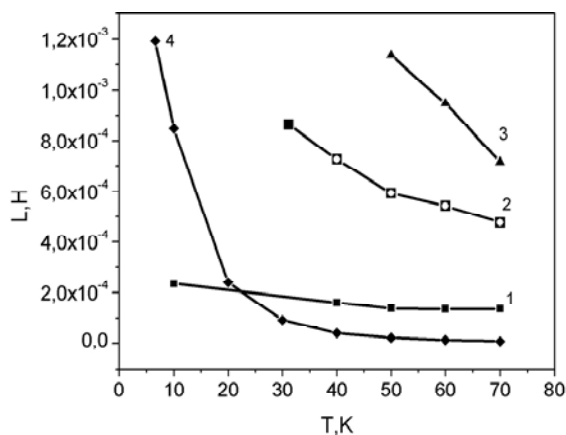


Рис. 8. Залежність еквівалентної індуктивності від температури для зразків НК Si з питомим опором:
 $\rho_{300K} = 0,009 \text{ Ом} \times \text{см}$ (1); $\rho_{300K} = 0,01 \text{ Ом} \times \text{см}$ (2);
 $\rho_{300K} = 0,02 \text{ Ом} \times \text{см}$: позовжня складова (3) та поперечна складова (4)

Висновки

У результаті експериментальних досліджень провідності НК кремнію з концентрацією легуючої домішки поблизу переходу метал-діелектрик в інтервалі низьких температур 4,2–70 К та частот $(0,01–250) \times 10^3$ Гц виявлено, що характер уявної складової імпедансу НК кремнію істотно залежить від ступеня наближення до ПМД. Зокрема в області низьких температур 4,2 – 20 К у зразках з напівпровідниковим характером електропровідності виявлений ємнісний імпеданс, а у зразках з металевим характером електропровідності – індуктивний імпеданс. Виявлений індуктивний характер імпедансу в НК Si ймовірно пояснюється проявом поверхневої провідності при протіканні змінного струму через ниткоподібний кристал, в результаті чого відбувається відставання струму відносно напруги. Дослідження питомого опору на постійному струмі для повздовжнього і поперечного опору з концентрацією домішки, яка відповідає напівпровідниковому типу провідності, показали різне значення питомого опору для повздовжнього і поперечного напрямку, зокрема поперечний питомий опір значно менший від повздовжнього, що зумовлено більшим впливом поверхневої провідності в поперечній геометрії зразка. Ця відмінність питомого опору залежно від напрямку вимірювання проявляється і на імпедансних вимірюваннях, зокрема повздовжній імпеданс має ємнісний характер, в той час як поперечний імпеданс проявляє індуктивний характер, зумовлений, ймовірно, захопленням вільних носіїв поверхневими станами дефектів кристала.

1. Небольсин В.А., Щетинин А.А. *Рост нитевидных кристаллов.* – Воронеж: ВГУ, 2003. – 425 с.
2. Дружинін А.О., Мар'ямова, І.Й., Кутраков О.П., Павловський І.В. Вплив деформації на домішкову провідність ниткоподібних кристалів кремнію в області переходу метал-діелектрик. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 720–728.
3. Druzhinin A.A., Maryamova I.I., Kuttrakov O.P., Pavlovsky I.V. *Silicon microcrystals with high piezoresistance at cryogenic temperatures for sensors application.* // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.* – 2004. – № 1. – С. 69–77.
4. Gule E.G., Rudko G.Yu., Klimovskaya A.I., Valakh M.Ya., Ostrovskii I.P. *Visible light emission from free-standing filament crystals of silicon* // *Phys. Stat. Solid. B.* – 1997. – V.161. – P. 565.
5. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si // *Журнал фізичних досліджень.* – 2012. – Т.16, № 3. – С. 3703–3706.
6. Поклонский Н.А., Шпаковский С.В., Горбачук Н.И. Отрицательная емкость (импенданс индуктивного типа) кремниевых $p^+ - n$ переходов, облученных быстрыми электронами // *ФТП.* – 2006. – Т. 40, № 7. – С. 824–828.
7. Mora-Sero I., Bisquert J. *Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells* // *Nano Letters.* – 2006. – Vol. 6. – N 4. – P. 640–650.
8. Аверкиев Н.С., Капитонова Л.М., Лебедев А.А., Ременю А.Д. Частотная зависимость емкости в структурах на основе пористого кремния // *ФТП–1996.* – Т. 30. – № 12. – С. 2178–2182.
9. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Імпеданс-спектроскопія ниткоподібних кристалів кремнію // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.* – 2012. – Т. 3 (9). – С. 50–55.
10. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Khoverko Yu.N., Koretsky R.N., Nichkalo S.I. *Impedance of Si microwhiskers at metal-insulator transition* // *Materials of XIV International conference Physics and technology of thin films and nanosystems, 20–25 May, Ivano-Frankivsk.* – 2013. – P.448.
11. Фельдштейн А.Л., Явич Л.Р., Смирнов В.П. *Справочник по элементам волноводной техники.* – М.: Советское радио, 1967. – 657 с.
12. Zview [electronic resource]/ Scribner Associates Inc., 2013 <http://www.scribner.com/zview-for-windows.html>
13. Honda M. *The Impedance Measurement Handbook.* Yokogawa-Hewlett-Packard Ltd., 1989.
14. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. *Імпедансна спектроскопія.* – Львів, Вид-во Нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2011. – 352 с.

15. 15 E.Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, New York, Wiley.–2005.– pp.606.
16. Klimovskaya A.I., Prokopenko I.V., Svechnikov S.V., Cherbina T.G., Oberemok A., Ostrovskii I.P., Kurnosikov O.V. *The structure, composition, and chemical state of the surface of wire-like nanocrystal grown by self-organization technology // J. Phys: Condens.Matter.– 2002.– Vol. 14.– P. 1735–1743.*

УДК 535.37

І. М. Бордун, В. В. Пташник

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра прикладної фізики та наноматеріалознавства

ВПЛИВ РОЗЧИНЕНИХ ГАЗІВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ ВОДИ

© Бордун І.М., Пташник В.В., 2013

I.M. Bordun, V.V. Ptashnyk

INFLUENCE OF DISSOLVED GASES ON LUMINESCENCE OF WATER

© Bordun I.M., Ptashnyk V.V., 2013

Досліджено люмінесценцію дистильованої води з різним вмістом газів та хімічно активних радикалів. Встановлено, що люмінесценція зумовлена низкою процесів: випромінюванням електронно-збудженого радикалу OH^\bullet , продуктів реакції іонів та радикалів з синглетним киснем $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, випромінюванням димера з молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, дезактивацією коливально-збудженої H_2O , неконтрольованими органічними домішками. Зростання вмісту газів збільшує інтенсивність люмінесценції води. Імовірною причиною цього є специфічні властивості межі розділу фаз вода-газова суміш.

Ключові слова: вода, спектр збудження, спектр люмінесценції, оптичне пропускання, газові бульбашки.

The luminescence of distilled water with different content of gases and chemically active radicals was investigated. It was established that luminescence is caused by several processes: radiation of electron-excited radical OH^\bullet , reaction products of ions and radicals from singlet oxygen $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, emission from the dimer molecules $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, deactivation vibrationally-excited H_2O , uncontrollable organic impurities. Increase in gas content increases the luminescence intensity of water. The probable reason for this is the specific properties of the interfacial water-gas mixture.

Keywords: water, excitation spectrum, the spectrum of luminescence, optical transmission, gas bubbles.

Вступ

Люмінесцентні методи є чутливими та інформативними методами аналізу різних речовин. Це дозволяє використовувати їх для дослідження не лише твердих тіл, але і різноманітних розчинів, насамперед – водних. Люмінесценція чистої води – як природної, так і дистильованої – характе-