НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

На правах рукопису
УДК 621.315.592:539.143

До захисту допущено:
Завідувач кафедри
_____ Дмитро ТАТАРЧУК
«____»_____20__р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 176 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Вольт-фарадне профілювання органічно-неорганічних гетероструктур»

Виконав:
студент ІІ курсу, групи ДП-41мн
Зінченко Андрій Юрійович _____

Керівник: д.т.н., проф. каф. МЕ
Якименко Юрій Іванович _____

Консультант з нормоконтролю: к.ф.-м.н., с.н.с., доц. каф. МЕ
Свєчніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: доц. каф.МЕ, к.т.н., доц.,
Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: с.н.с., к.ф.-м.н.,
Семененко Микола Олександрович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.
Студент _____

Київ – 2026 року

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 176 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___»_____20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Зінченку Андрію Юрійовичу

1. Тема роботи «Вольт-фарадне профілювання органічно-неорганічних гетероструктур», керівник роботи Якименко Юрій Іванович, д.т.н., проф. каф. МЕ, затверджені наказом по університету від «___»_____ 20__ р. №_____

2. Термін подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи

Гетероструктури пористий кремній-фталоціанін, дані вольт-фарадного профілювання, характеристики C(V), $1/C^2$, G(V), N_d (w)

4. Зміст роботи

1. Фталоціаніни

2. Пористий кремній

3. Експериментальні дослідження

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)

Презентація до доповіді

6. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Усі	Обухова Т.Ю., к.т.н, доц. каф. МЕ		

7. Дата видачі завдання 06.02.2026

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Ознайомлення з технікою безпеки, ППБ та робочим місцем	06.02.26 – 10.02.26	
2	Пошук джерел для огляду літератури	06.02.26 – 22.02.26	
3	Виготовлення гетероструктур із пластин пористого кремнію з тонкими плівками фталоціанінів металів	16.02.26 – 06.03.26	
4	Проведення експериментальних досліджень	12.03.26 – 01.04.26	
5	Аналіз отриманих результатів	02.04.26 – 30.04.26	

Студент Андрій ЗІНЧЕНКО

Керівник Юрій ЯКИМЕНКО

* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи.

АНОТАЦІЯ

Ця робота присвячена дослідженням органічно-неорганічних гетеропереходів шляхом вольт-фарадного профілювання.

Для проведення досліджень були синтезовані структури на основі пористого кремнію та тонких плівок фталоціанінів металів. Шари пористого кремнію були отримані методом гальванічного травлення на підкладках кристалічного кремнію з питомими опорами 10, 20 та 40 Ом. Для утворення органічних шарів були приготовані розчини фталоціанінів свинцю (PbPc) та міді (CuPc) з диметил-сульфоксидом, та нанесені на кремнієві підкладки шляхом накрапування.

Мета досліджень - визначити наявність та дослідити властивості гетеропереходу у структурах шляхом вольт-фарадного профілювання та аналізу характеристик ємності та провідності для отримання розуміння про перебіг зарядових процесів у зразках.

Отримані дані також дозволять визначити залежність поведінки зразків від розвиненості поверхні підкладок з пористого кремнію та типів фталоціанінів металів.

Загальний обсяг роботи складає 92 сторінки, 37 ілюстрацій, 45 джерел за переліком посилань.

Ключові слова: органічно-неорганічні гетероструктури, фталоціаніни, металофталоціаніни, фталоціанін свинцю, фталоціанін міді, пористий кремній, гальванічне анодування, вольт-фарадне профілювання, C-V характеристики, профіль концентрації носіїв заряду.

ABSTRACT

This work is devoted to the study of organic-inorganic heterojunctions using C-V profiling.

For the studies, structures based on porous silicon and thin films of metal phthalocyanines were synthesized. The porous silicon layers were obtained by electrochemical etching on crystalline silicon substrates with specific resistances of 10, 20, and 40 Ω. To form the organic layers, solutions of lead phthalocyanine (PbPc) and copper phthalocyanine (CuPc) in dimethyl-sulfoxide were prepared and deposited onto the silicon substrates by drop-casting.

The aim of the research is to determine the presence and investigate the properties of heterojunctions in the structures through volt-farad profiling and analysis of capacitance and conductivity characteristics to gain an understanding of the course of charge transport processes in the samples.

The obtained data will also allow determining the dependence of the samples' behavior on the surface roughness of the porous silicon substrates and the types of metal phthalocyanines.

The total volume of the work is 92 pages, 37 figures, and 45 references.

Keywords: organic-inorganic heterostructures, phthalocyanines, metal phthalocyanines, lead phthalocyanine, copper phthalocyanine, porous silicon, electrochemical anodization, volt-farad profiling, C-V characteristics, charge carrier concentration profile.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ 1
ВСТУП 3
1. ФТАЛОЦІАНІНИ ТА МЕТАЛОФТАЛОЦІАНІНИ 5
1.1 Загальна будова, класифікація, синтез і функціоналізація 5
1.2 Кристалічна структура, поліморфізм і морфологія тонких плівок 9
1.3 Оптичні властивості фталоціанінів 13
1.4 Електричні властивості, механізми провідності 16
1.5 Висновки до Розділу 1 19
2. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ 20
2.1 Загальна характеристика пористого кремнію 20
2.2 Методи отримання 21
2.3 Оптичні властивості пористого кремнію 27
2.4 Електричні властивості пористого кремнію 30
2.5 Висновки до розділу 2 34
3. ВОЛЬТ-ФАРАДНЕ ПРОФІЛЮВАННЯ 35
3.1 Фізичні основи методу 35
3.2 Методологія експериментальних досліджень 38
3.3 Обробка та аналіз результатів 40
3.4 Висновки до розділу 3 42
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ 43
4.1 Структура та синтез досліджуваних зразків 43
4.5.1 Гетероструктури Por-Si/PbPc 59
4.5.2 Гетероструктури Por-Si/CuPc 66
4.5.3 Профілі концентрації носіїв заряду за глибиною $N_d(w)$ досліджених зразків 72
4.5.4 Порівняльний аналіз отриманих результатів 77
4.6 Висновки до розділу 4 79
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 83

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

Pc – фталоціаніни

MePc (MePcs) – металофталоціаніни

CuPc – фталоціанін міді

ZnPc – фталоціанін цинку

CoPc – фталоціанін кобальту

por-Si – пористий кремній

C–V – вольт-фарадна характеристика

H_2Pc – безметаловий фталоціанін

N_2 – молекулярний азот

PVD – фізичне осадження з парової фази (Physical Vapor Deposition)

ACM – атомно-силова мікроскопія

HOMO – найвища зайнята молекулярна орбіталь (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO – найнижча незайнята молекулярна орбіталь (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

NLO – нелінійна оптика (Non-Linear Optics)

SCLC – провідність, обмежена просторовим зарядом (Space Charge Limited Current)

O_2 – молекулярний кисень

NO_2 – діоксид азоту

OFET – органічний польовий транзистор (Organic Field-Effect Transistor)

HF – фтороводнева кислота

n-Si – кремній n-типу

H_2 – молекулярний водень

CEM – скануюча електронна мікроскопія

MACE – метал-асистоване каталітичне травлення (Metal-Assisted Catalytic Etching)

$AgNO_3$ – нітрат срібла

H_2O_2 – перекис водню

HNO_3 – азотна кислота

SOI – кремній на ізоляторі (Silicon On Insulator)

KOH – гідроксид калію

ФЛ – фотолюмінесценція

EOT – ефективна оптична товщина (Effective Optical Thickness)

SiO_x – субоксид кремнію

VRH – стрибковий перенос зі змінною довжиною стрибка (Variable Range Hopping)

PS – пористий кремній (Porous Silicon)

c-Si – кристалічний кремній

TiO_2 – діоксид титану

ВАХ – вольт-амперна характеристика

PF – ефект Пула–Френкеля (Poole–Frenkel)

Dy_2O_3 – оксид диспрозію

Al – алюміній

МН – метало-напівпровідниковий перехід (бар'єр Шоткі)

МДН – метал–діелектрик–напівпровідник

LCR-метр – прилад для вимірювання індуктивності (L), ємності (C) та опору (R)

A/D – аналогово-цифровий перетворювач

Ga_2O_3 – оксид галію

PbPc – фталоціанін свинцю

КДБ – марка монокристалічних кремнієвих пластин р-типу

ЕРС – електрорушійна сила

C_2H_5OH – етиловий спирт (етанол)

DMSO (ДМСО) – диметилсульфоксид

ВСТУП

Останніми роками розвиток матеріалознавства та приладобудування дедалі частіше фокусується на дослідженнях гібридних систем, у яких органічні шари поєднуються з неорганічними напівпровідниками. Вже досліджені структури демонструють виняткові оптичні та електрофізичні властивості, зокрема у областях фотовольтаїки та сенсорики, а також вирізняються економічною привабливістю та легкістю виробництва. Дедалі більший науковий інтерес до їх дослідження пояснюється прагненням покращувати характеристики та забезпечити кращу технологічну сумісність із мікро- і наноелектронними процесами, цілеспрямовано контролювати процеси на межі поділу, які визначають роботу приладу.

Фталоціаніни (Pc) вирізняються серед інших органічних матеріалів для створення плівок завдяки винзначній термічній та фото-стабільності і значному поглинанню видимого світла, як результат структурних особливостей розгалуженої π-системи, через що ці матеріали привернули до себе значну увагу дослідників. Металофталоціаніни (MePcs) розглядаються особливо детально. Структурна гнучкість та стабільність, а також відносно простий синтез роблять ці сполуки перспективними функціональними матеріалами для виготовлення гібридних оптоелектронних структур з численними конфігураціями структури, які реалізуються шляхом зміни центрального атома металу у структурі MePc. Поєднання цих матеріалів з системами на основі пористого кремнію створює підґрунтя для інженерії ефективних органічно-неорганічних контактів і формування гетеропереходів із цільовими бар’єрними характеристиками. Зокрема, у наукових роботах широко розглядаються структури з використанням фталоціаніну міді (CuPc), цинку (ZnPc) та кобальту (CoPc). Як структурні особливості, так і унікальні електро-оптичні властивості роблять фталоціаніни перспективними кандидатами для заміни застарілих матеріалів та використання у пристроях та структурах екологічної електроніки майбутнього.

Пористий кремній (por-Si), у свою чергу, є добре дослідженим матеріалом, який використовується вже понад 50 років завдяки розвиненій питомій поверхні та мікро- і наноструктурі з широкими можливостями модифікації.

Не дивлячись на потенціал використання синергії цих матеріалів для створення гібридних органічно-неорганічних гетеропереходів, їх поєднання досі не достатньо досліджене. Властивості органічно-неорганічних переходів часто оцінюють за вольт-амперними й оптичними характеристиками, однак цих даних недостатньо для однозначного опису зарядового стану інтерфейсу. Інформативним інструментом у цьому випадку є вольт-фарадне профілювання, яке базується на аналізі залежності ємності від напруги та частоти малосигнального впливу. Метод дає змогу оцінювати ефективні параметри приповерхневої області та виявляти прояви інтерфейсних станів через частотну поведінку й відтворюваність C–V характеристик, що є необхідним при роботі з системами на основі пористого кремнію через виникнення відхиленнь від класичних моделей, зумовлюваних реальною геометрією поверхні й багатокомпонентністю межі поділу і які потребують обережної інтерпретації.

Актуальність роботи, з огляду на зазначене, полягає у необхідності розвитку методичних підходів до вольт-фарадного аналізу гетеропереходів між пористим кремнієм та фталоціанінами. Отримані результати мають значення для обґрунтованого використання таких структур у напрямі оптоелектронних та фотовольтаїчних застосувань, зокрема з урахуванням перспектив їх використання у світлоперетворювачах.

1. ФТАЛОЦІАНІНИ ТА МЕТАЛОФТАЛОЦІАНІНИ

1.1 Загальна будова, класифікація, синтез і функціоналізація

Промисловий контекст фталоціанінів історично пов’язаний із барвниками й пігментами. Зазначається, що застосування металофталоціанінів як комерційних барвників у фарбах, пластмасах, текстилі, друкарських фарбах і барвниках сформувалося невдовзі після відкриття класу сполук у 1907 р. і появи перших патентів у 1929 р. З розвитком пігментної хіміїCuPc, його поліморфні форми α, β- та інших модифікацій закріпилися в технологіях друку та покриттів, забезпечуючи відмінності у відтінках і експлуатаційних характеристиках пігментів. Матеріалознавчі причини стабільного інтересу до цього класу речовин пов’язують із поєднанням великого спряженого ароматичного каркаса, високої термічної стійкості (зокрема з діапазоном сублімації, наведеним для металофталоціанінів), а також значною кількістю N-донорних атомів у координаційному вузлі. У результаті формуються сполуки, придатні як для хімічного модифікування, так і для відтворюваного одержання у вигляді плівок та функціональних шарів, створюючи основу тонкоплівкових процесів [1, 2, 3].

Фталоціаніни належать до класу низькомолекулярних π-спряжених макроциклічних сполук, у яких молекулярна архітектура поєднує високу електронну делокалізацію з виразною хімічною керованістю. Металофталоціаніни описуються як сполуки з центральним хелатованим іоном металу, вбудованим у спряжене кільце. Поєднання макроциклу та металічного центру формує спектр фізико-хімічних властивостей, що зробив цей клас речовин сталим об’єктом матеріалознавчих досліджень і практичних застосувань. Металофталоціанін має формулу C32H18N8M і складається з чотирьох ізоіндольних фрагментів, з’єднаних атомами Нітрогену в 18π-електронну систему. Координація металічного центра реалізується двома ковалентними й двома координаційними зв’язками, які фіксують іон у порожнині макроциклу, що служить основою для варіацій складу й заміщення, зберігаючи при цьому загальну топологію кільця. Комбінаторні

можливості фталоціанінової платформи визначаються двома групами структурних параметрів - природою центрального іона й типом заміщення на периферії макроциклу. На сьогоднішній день описано можливості реалізації комплексів із понад дев'яноста варіантами центральних іонів, а також наявність шістнадцяти реакційноздатних позицій у периферійній та навколоцентральній (bay region) областях, що створює підґрунтя для синтезу дуже широкої номенклатури похідних. (рис. 1) Для тривалентних і тетравалентних катіонів додаються аксіальні замісники, які вводять надплощинну функціональність і розширюють набір варіантів структурних модифікацій. [1]

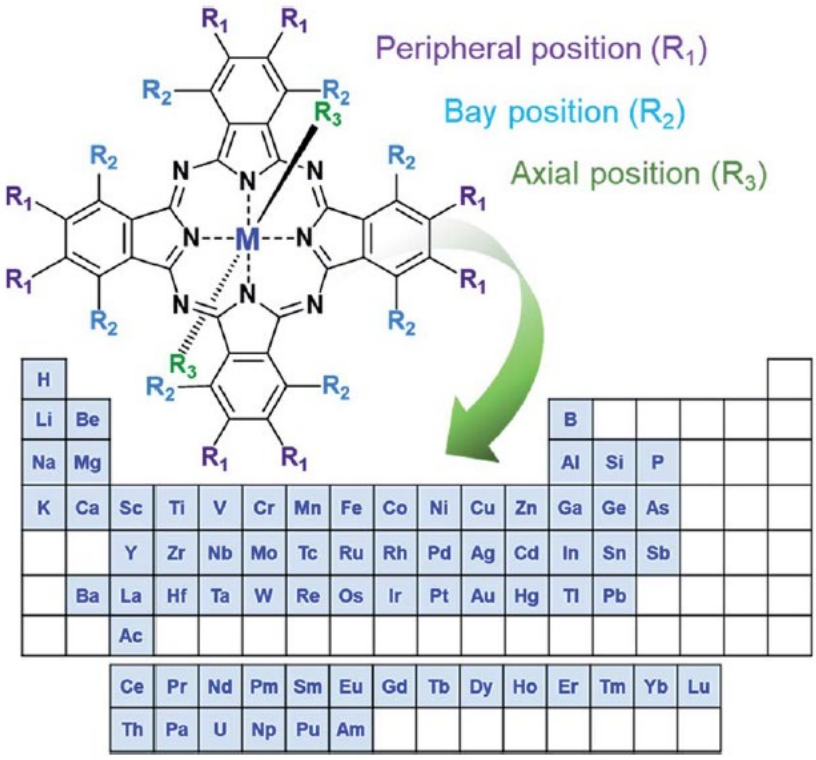


Рисунок 1.1 - Схематична будова металофталоціаніну - макроциклічний ліганд із центральним іоном M та ділянки можливого заміщення (периферійні, навколоцентральні позиції) й аксіальної координації; елементи, здатні утворювати комплекси типу MePc [1].

Класифікація фталоціанінів розрізняє металовмісні комплекси та металовільну форму H_2Pc. У перехіднометалевих похідних взаємодія d-орбіталей

із π- та π*-станами макроциклу відображається у зміні положення й форми смуг поглинання.

Структурні риси самого лігандного фрагмента формулюють через наявність чотирьох атомів Нітрогену в мезопозиціях та конденсованих бензенових кілець, які розширюють π-систему й стабілізують плаский макроцикл. У симетричних похідних типу D_{4h} електронні рівні фронтирних орбіталей групуються так, що низькоенергетичні оптичні переходи відтворюються інтенсивною Q-смугою. Хімічна варіативність фталоціанінів реалізується передусім заміщенням атомів Гідрогену на чотирьох бензенових фрагментах макроциклу. Позиції заміщення традиційно описують як α- та β-ділянки. [2,3].

Для синтезу фталоціанінів використовуються два основні підходи. (рис. 1.2) Найпоширенішим є шаблонний метод – циклотетрамеризація фталонітрилу або споріднених 1,2-дизаміщених бензолів (фталаміду, фталевої кислоти, або фталевого ангідриду) у присутності попередника металу за підвищених температур у висококиплячих неводних розчинниках. Хоча шаблонний метод є на сьогодні найпоширенішим способом отримання MePc, пряма металізація також є поширеною практикою. Останній передбачає включення центрального іону після утворення макроциклу, супроводжуючись реакцією між галогенідною сіллю металу/металоїду та фталоціаніном без металу. [1]

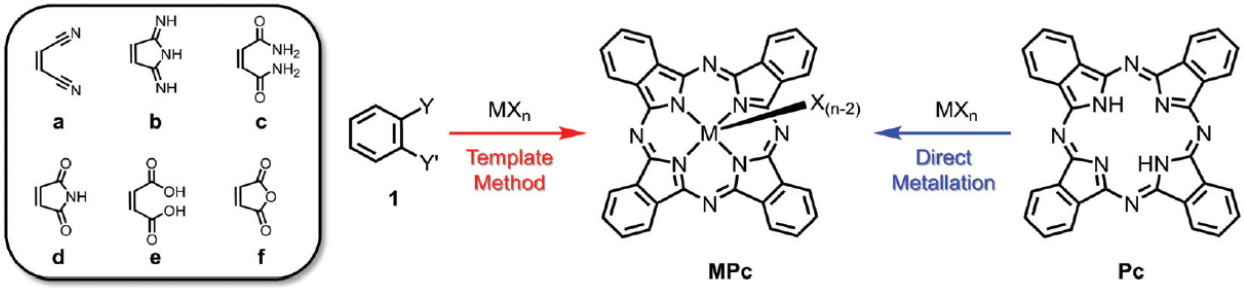


Рисунок 1.2 - Загальна схема синтезу металофталоціанінів з використанням синтонних сполук (a-e) з використанням шаблонного методу (червоний напрямок), або шляхом прямої металізаціїї металовільної фталоціанінової сполуки [1]

Функціоналізація відбувається шляхом введення замісників у периферичні або неперифеpичні положення, що дозволяє керувати розчинністю, міжмолекулярними взаємодіями, схильністю до агрегації та положенням енергетичних рівнів. Замісники групують на електронодонорні й електроноакцепторні. Приклади таких груп наводяться для периферійного модифікування, вибір замісника співвідноситься з бажаною зміною оптичних і електронних характеристик [1].

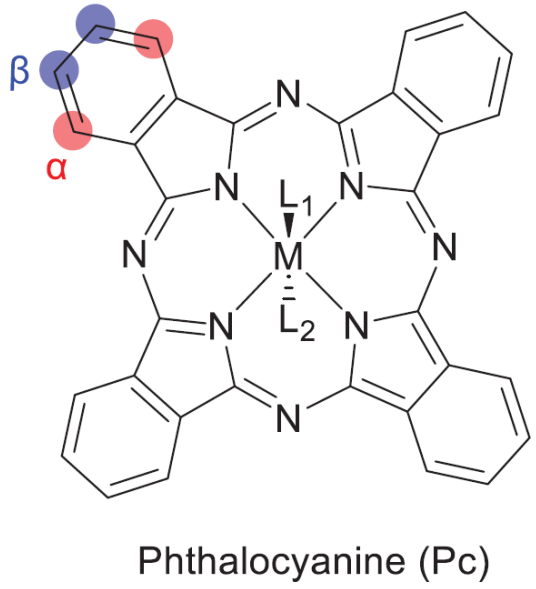


Рисунок 1.3 - Загальна схема металофталоціаніну з позначенням α- та β-позицій для периферійного заміщення і координаційного вузла навколо іона металу [2].

Хімічна модифікація охоплює введення донорних та акцепторних груп у фенільні фрагменти, заміну фенільних одиниць на інші гомо- або гетероароматичні групи, і заміну центрального іона металу, унаслідок чого змінюються розчинність і параметри електронної будови, що обумовлює вибір матеріалу під конкретну задачу [3]. Окремий випадок модифікації становлять аксіальні замісники, можливі для комплексів із тривалентними та тетравалентними центрами які використовуються як спосіб змінити схильність до агрегації й адаптувати молекулу до поверхні або матриці, з якою формується контакт [2].

1.2 Кристалічна структура, поліморфізм і морфологія тонких плівок

Молекула фталоціаніну належить до планарних макроциклічних систем і формується чотирма ізоіндольними фрагментами, з'єднаними аза-атомами Нітрогену, які оточують два центральні атоми Гідрогену. У металофталоціанінів ці два атоми Гідрогену заміщуються одним атомом металу, що безпосередньо визначає електронну будову центральної порожнини та створює можливість цілеспрямованого налаштування властивостей через вибір металу. Фталоціаніни у твердому стані проявляють поліморфізм і чутливість кристалічного пакування до умов росту. Найбільш поширені форми пакування, які зустрічаються у металофталоціанінів, зокрема CuPc та CoPc, позначаються як α та β, відмінність між ними пов'язується зі зміною взаємної орієнтації молекулярних площин і кута нахилу молекули у стосі. [4]

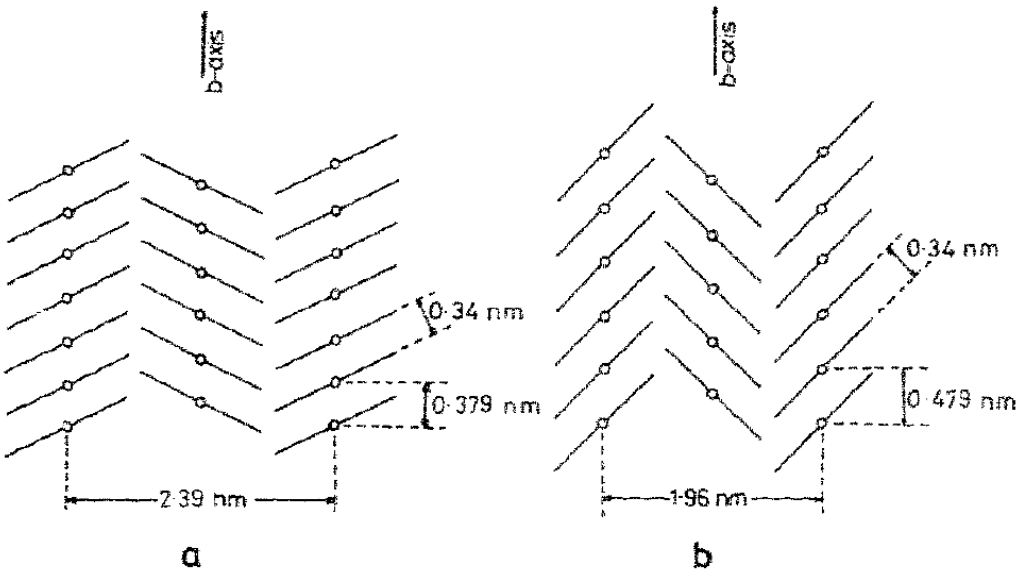


Рисунок 1.4 - Молекулярне пакування у α- (а) та β- (б) формах фталоціанінових плівок. [4]

Морфологія й орієнтація кристалітів у плівках фталоціанінів формуються на етапі зародження та росту шарів, тому умови осадження відображаються у рентгеноструктурних і мікроскопічних ознаках. У плівках сублімованих за температур підкладки нижчих за приблизно 200 °C відмічається переважне формування α-фази, тоді як перехід до β-фази пов'язується з наближенням або

перевищенням температури α→β перетворення. За даними досліджень, морфологію визначає також товщина отриманої плівки. Серії плівок, отриманих за однакової швидкості осадження 9.5 нм·с$^{-1}$, але різної товщини 0.1 мкм, 0.8 мкм і 1.5 мкм, показують, що дифракційна картина тоншого шару зводитися до одного домінувального піка, тоді як зі збільшенням товщини з'являються додаткові відбиття, що інтерпретується як зміна ступеня текстурування та розвитку кристалічної складової. [5]

Серед методів осадження плівок, релевантних для фталоціанінів, домінує вакуумне формування, яке забезпечує широкі можливості контролю та повторюваності. На прикладі структур Au/CoPc/n-Ge показано, що при термічному осадженні плівок CoPc (~70 нм) і подальшому швидкому термічному відпалі при 100–400 °C у N_2 чітка фазова перебудова α→β відбувається при 300 °C – зсув рентгенівського піка з 6.8° до 7.08° є її прямою індикацією. Морфологічно перебудова супроводжується переходом від зернистої структури до більш гомогенного рельєфу зі зниженою шорсткістю, а також заліковуванням тріщин, зумовлених пошаровим ростом. [4]

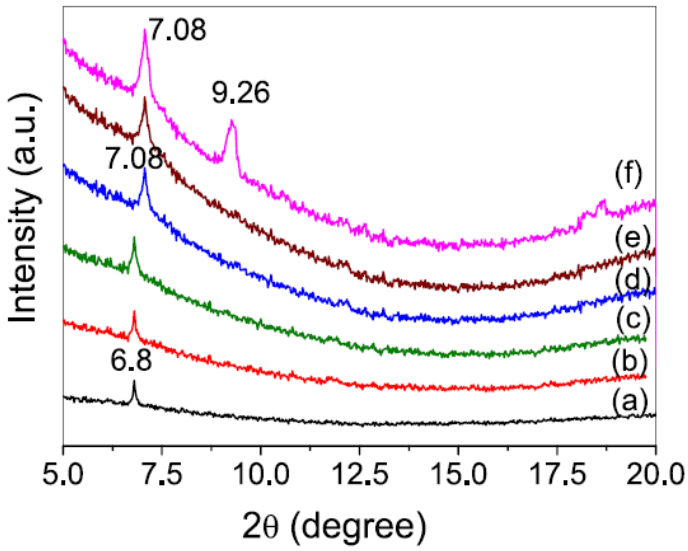


Рисунок 1.5 - Рентгеноструктурні ознаки переходу α→β у плівках CoPc на Ge при швидкому термічному відпалі. [5]

Термічна обробка (відпал) вводиться на стадії вже сформованих шарів, та дозволяє досягати бажаних параметрів шорсткості. За умов відпалу у плівок CoPc до 200 °C спостерігається укрупнення мікрокристалітів від приблизно 30 нм до понад 40 нм без явних ознак фазової перебудови, однак за підвищення температури відпалу вище цього рівня відбувається різкий ріст кристалічних областей до близько 100 нм при 315 °C. Контроль переходу α→β відслідковується також за зсувом положення першого брегівського піка і відповідної міжплощинної відстані. [5]

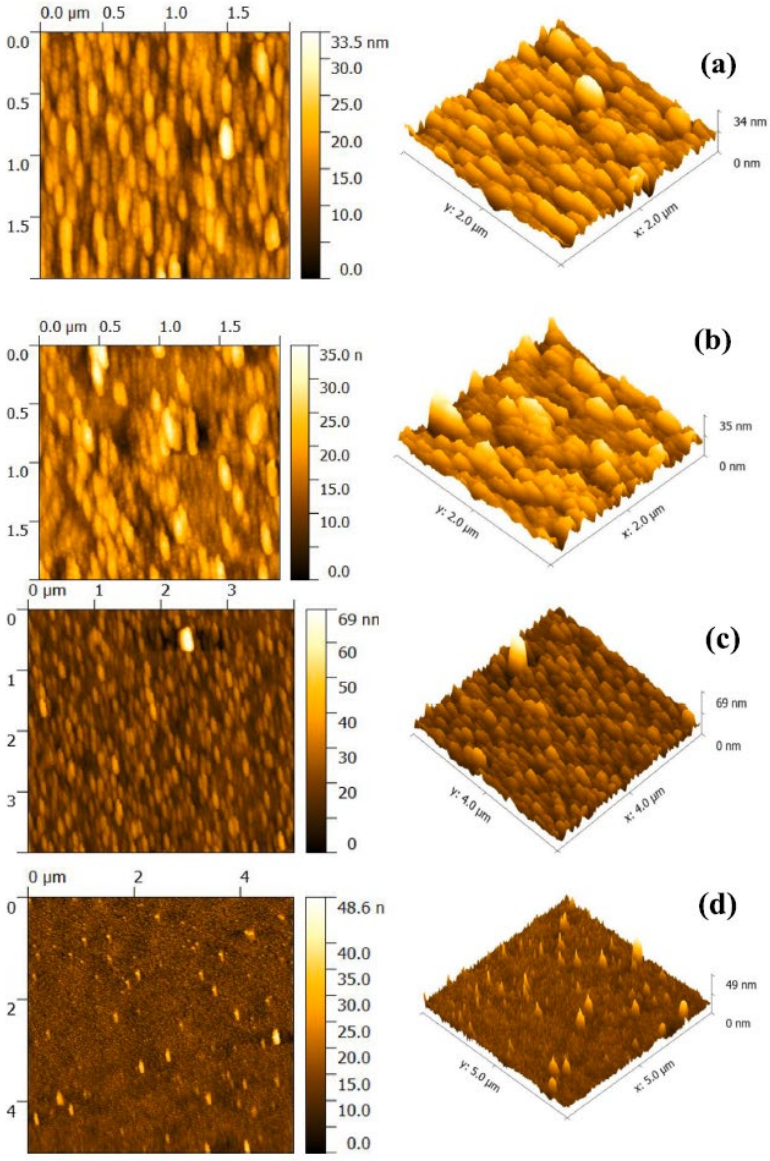


Рисунок 1.6 - Еволюція рельєфу та шорсткості плівок CoPc на Ge зі зміною температури відпалу (а) 100°C(б) 200°C(в) 300°C (г) 400°C [5]

Альтернативою вакуумному осадженню слугує формування з розчинів, яке базується на розчиненні сполуки в органічному середовищі з подальшим нанесенням і випаровуванням розчинника. Для малих органічних молекул існує кілька типових підходів, серед яких поширені крапельне нанесення та центрифугування. Їх об’єднує механізм пересичення розчину в процесі випаровування і запуск кристалізації вже у тонкому шарі. Крапельне нанесення відрізняється відносно повільним висиханням і схильністю до нерівномірності через рух контактної лінії,тоді як спін-коатинг забезпечує більш однорідне розтікання завдяки відцентровим силам і швидкому випаровуванню розчинника. Разом із тим у розчинних методах додаються взаємодії розчинників з парою, поверхнею та сольватні ефекти, які ускладнюють контроль зародження і росту, часові масштаби формування структури стають дуже короткими [6].

Порівняння вакуумного осадження і спін-коатингу на прикладі галогензаміщених ZnPcHal4 наводить на висновки, що вибір методу безпосередньо відбивається на упорядкуванні та морфології. У роботі, де плівки отримували як фізичним осадженням, так і спін-коатингом, зафіксовано суттєві морфологічні відмінності в АСМ-зображеннях для плівок. (рис. 6) [7].

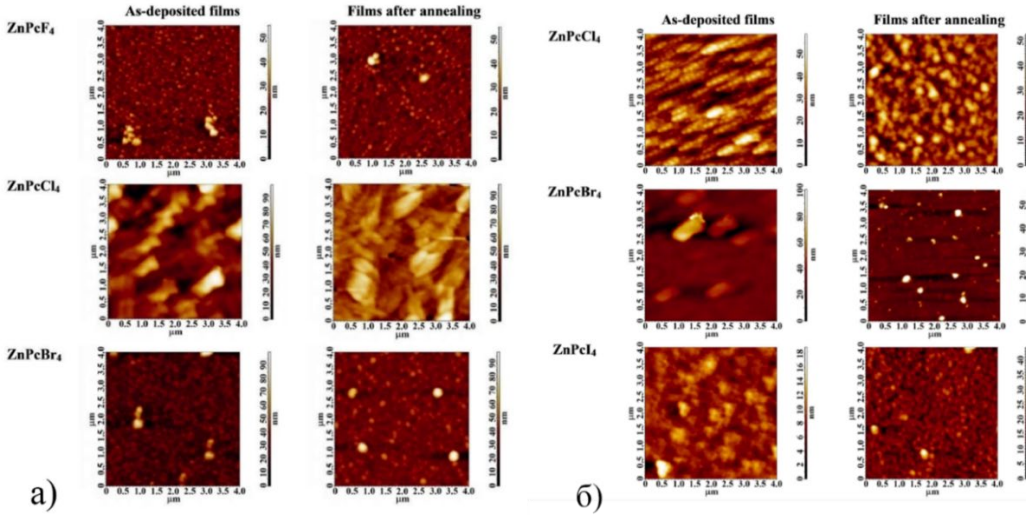


Рисунок 1.7 - Порівняння морфології плівок ZnPcHal4, сформованих фізичним осадженням із парової фази (а) та спін-коатингом (б) до та після відпалу, за даними АСМ [7]

Отримані плівки ZnPcHal4 із Hal = F, Cl, сформовані шляхом PVD, полікристалічні з добре розпізнаваними зернами, тоді як введення більш об’ємних Br та I призводить до аморфного стану плівок незалежно від способу нанесення. Розчинний маршрут реалізується в повітрі, тому спін-коутингові плівки мають більшу кількість структурних недосконалостей і нижчу латеральну провідність порівняно з PVD-плівками, що згодом відображається на електричних властивостях структур, де вони використовуються [7].

Завершальним етапом технології виступають післяосаджувальні обробки, насамперед термічний відпал, який змінює співвідношення фаз і мікроструктуру через перебудову пакування та коалесценцію доменів. Через відомі переходи α→β у плівках фталоціанінів при нагріванні, відпал вводять як контрольований вплив на структуру вже сформованого шару і здійснюють перевірку на зміни дифракційних картин та морфології після нагрівання [6,7].

1.3 Оптичні властивості фталоціанінів

Оптичні властивості фталоціанінів у видимій та ультрафіолетовій областях зумовлюються π→π* переходами в макроциклічній системі спряження. Інтерпретація спектрів поглинання здійснюється за чотириорбітальною моделлю Ґутермана (рис. 1.7), у межах якої електронні переходи між наборами граничних орбіталей формують характерні смуги Q та B (Soret). У цій схемі перехід a1u→eg відповідає Q-смузі, тоді як a2u→eg асоціюється з B-смугою. У металокомплексів зазначається виродженість орбіталі eg і, відповідно, формування одного домінуючого внеску в Q-область. [8]

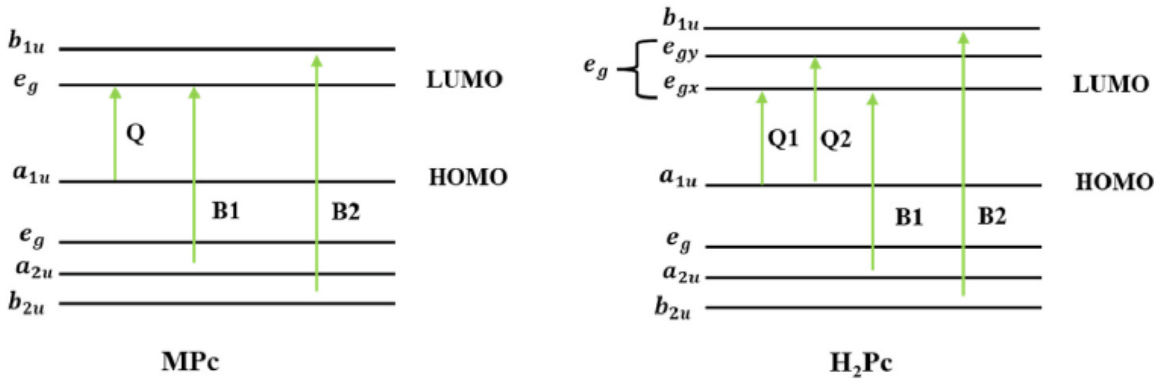


Рисунок 1.8 - Чотириорбітальна модель Ґутермана. Схематизація електронних переходів у фталоціанінах та походження смуг Q і B. [8]

Більшість фталоціанінів мають Q-смугу локалізовану поблизу 650–670 нм і характеризуються високою молярною поглинальною здатністю порядку ~10^5 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, що пояснює насичене забарвлення та придатність цих систем до фотонних застосувань. Положення Q-смуги також проявляє чутливість до хімічної модифікації. Електронодонорні замісники, введені в периферійні або неперифірійні позиції, збільшують електронну густину π-системи, наслідком чого є зменшення HOMO–LUMO розриву і зміщення Q-смуги в довгохвильову область. [8] У тонкоплівкових зразках фталоціанінів спектральні прояви Q- та B-смуг доповнюються ефектами, пов’язаними з міжмолекулярними взаємодіями та ступенем упорядкування. Для β-H2Pc у спектрах поглинання в діапазоні 500–800 нм описано структуру Q-смуги з двома максимумами, що інтерпретуються як два π–π* переходи, які пов’язуються з явизщем енергетичного розщеплення Давидова, зумовленого зв’язком електронних та коливальних ступенів вільності збуджених станів. Для B-області (приблизно 250–400 нм) подібний механізм взаємодії електронних і вібраційних мод має здатність проявлятися й у високочастотній частині спектра. [9]

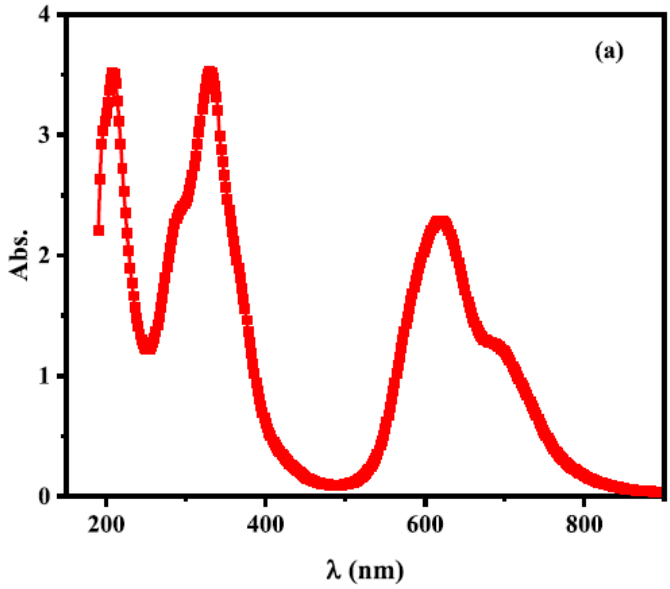


Рисунок 1.9 - Спектр поглинання тонкої плівки неметаловмісного фталоціаніну β-H2Pc у діапазоні 180-800 нм [8]

Фталоціаніни демонструють високі показники заломлення світла. Для фталоціанінів характерне інтенсивне поглинання у видимій та ближній УФ областях (190–900 нм) із практичною прозорістю у довгохвильовій частині спектра (900–2500 нм). На основі спектрів відбиття та пропускання визначають комплексний показник заломлення n і k. У поглинаючій частині спектра спостерігається аномальна дисперсія з вираженими особливостями, а у прозорій – нормальна з повільним зменшенням n. [8]

Електрична та оптична провідність Pc напряму залежать від ширини забороненої зони, яка може бути керованою через зміну центрального атома металу або периферійних замісників. Для ряду плівок, сформованих методом спін-коутингу, відзначено характерні області поглинання фталоціанінів у B-зоні близько 300–350 нм та в Q-зоні близько 550–650 нм, причому положення та інтенсивність цих внесків змінюються зі зміною центрального атома в макроциклі. [10] При переході від розчину до стисненого шару, і далі до нанесення, плівки мають тенденцію до зменшення оптичного розриву у зв’язку зі зростанням щільності зразка. [11]

Флуоресценція фталоціанінів у плівках суттєво визначається концентрацією та ступенем агрегації. Типові емісійні піки знаходяться у межах 680–700 нм. При зростанні концентрації відзначають поглинальний внесок агрегатів H-типу (~615–650 нм), зміщення максимуму емісії та перехід кінетики згасання від моноекспоненційної до мультиекспоненційної – внаслідок формування кластерів, що діють як пастки збудження. [12]

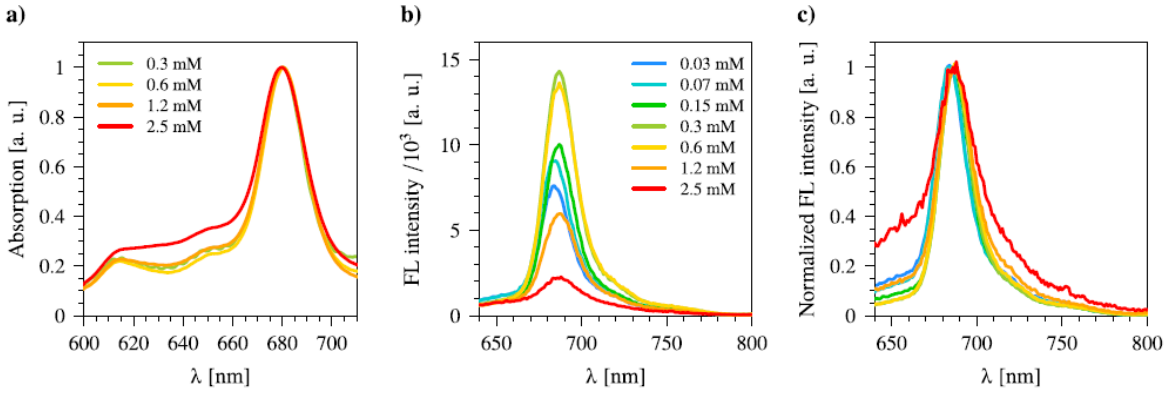


Рисунок 1.10 - Зміни спектрів і кінетики флуоресценції ZnTTBPc у тонких плівках зі зростанням концентрації. (а) нормалізований спектр поглинання Q-смуги, (б) спектр флуорисценції (в) нормалізований спектр флуорисценції

Фталоціаніни також демонструють значну нелінійно-оптичну (NLO) сприйнятливість, що зумовлена делокалізованою π-електронною системою. На молекулярному рівні відповідь описують через тензори поляризовності α, β, γ, а на макроскопічному – через сприйнятливості χ(1)–χ(3). Для центрсиметричних макроциклів χ(2) = 0, проте зберігається суттєве χ(3), що відкриває перспективи для нелінійно-оптичних застосувань. [8]

1.4 Електричні властивості, механізми провідності

Фталоціаніни класифікуються як p-тип органічних напівпровідників із виразною термічною стійкістю, що дозволяє одержувати з них чисті тонкі плівки сублімацією без руйнування макроциклу [13]. Завдяки своїм електричним властивостям фталоціаніни зайняли своє місце у дослідженнях використань у приладах, зокрема у конструкціях газових сенсорів та фотовольтаїчних комірок.

Сполуки сублімовані з металів Cu(II), Zn(II), Ni(II) проявляють провідність у широкому спектрі від 10^{-5} до 10^{-10} См $см^{-1}$. Їх низька провідність пов'язана з низькою інтрамолекулярною взаємодією між суміжними молекулами у кристалічній структурі, формуючи стрибковий механізм перенесення заряду. Як результат слабкої взаємодії між молекулами, відбувається формування вузьких енергетичних діапазонів, через що носії заряду (електрони та дірки) переносяться електричним полем, модульовним прикладеною напругою шляхом стрибків через потенційне поле розгалуженої ароматичної π-мережі, насиченої електронами. [13] За малих напруг струм визначається термогенерованими носіями і має омічний характер. При збільшенні напруги відбувається перехід до режиму просторово-зарядообмеженої провідності (SCLC), де $J \sim V^2/d^3$, а наявність пасток виявляється через надквадратичну залежність $J \sim V^n$ ($n > 4$). (Рис. 1.11) [14]

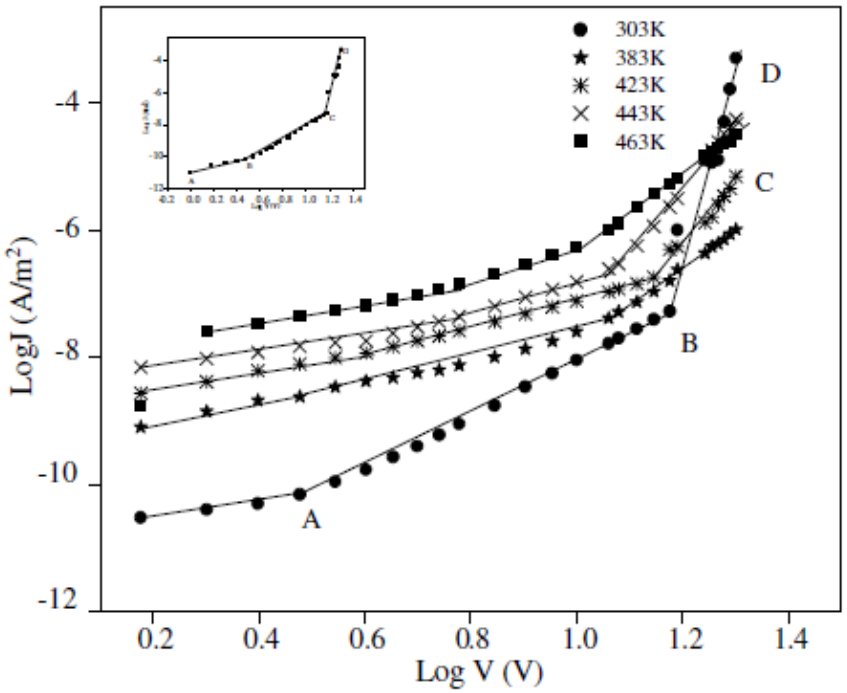


Рисунок 1.11 - J–V характеристики Al/ZnPc/Al при температурах 303–483 K з виділенням омічної області та областей SCLC і пастково-обмеженої провідності за даними [14].

Провідність фталоціанінів, як напівпровідників p-типу виявляє відчутну реакцію на хімічне оточення. У присутності кисню в повітрі, O_2 має здатність

дифундувати в решітку металфталоціаніну й відбирати електрони, що збільшує концентрацію позитивних носіїв у шарі та збільшує провідність, процес чого описується моноелектронним переносом заряду від молекули металофталоціаніну до кисню, і появою іонних пар, які створюють випалкове електронне поле, розширюючи спектр локалізованих станів. Це описють співвідношеням яке формулюється як $MePc + O_2 \rightarrow MePc^+ + O_2^-$. Взаємодія з киснем також призводить до збільшення фотогенерації носіїв заряду через мезханізми екситонного збудження. Інша робота, присвячена використанню фталоціанінів у OFET-транзисторних експериментах зазначає подібне явище, яке проявляється через зміну знака й рівня переносів при зміні умов середовища. Під час перенесення приладів із вакууму в повітря спостерігають посилення p-типового переносу, внаслідок того, що кисень поводиться як акцептор електрона від центрального атома металу й створює дірки в частині молекул [13,14,1]. Провідність фталоціанінових плівок у газових середовищах визначається концентрацією адсорбованих молекул та підпорядковується залежності Арреніуса $\sigma \propto \exp(-E_A/\mathrm{kT})$, де E_A є енергією активації. Для різних газових середовищ (O_2, NO_2) максимум провідності при температурному скануванні зміщується у бік нижчих температур зі зменшенням концентрації газу. [15] Кисень може проявляти себе й через формування глибоких пасток, що змінюють форму J–V характеристик. Гістерезис, продемонстрований плівками CoPc на кварці є внутрішньою властивістю зразка й пов’язується з киснево-індукованими глибокими пастками, що проявляється особливо суттєво у більш неупорядкованих плівках. [16]

Окрім інших особливостей, у плівках фталоціанінів спостерігається фотопровідність. Під час інтенсивного опромінення видимим світлом, відбувається фотоіндукований перехід викликаний збудженням електронів з HOMO на LUMO, що збільшує концентрацію носіїв за рахунок зміни конфігурації заповнення пасткових рівнів у структурі. Фотопровідність фталоціанінів історично пов’язують з електрофотографією та фоточутливими елементами. Сучасні огляди розглядають її у межах оптоелектроніки й сенсорики [13]

1.5 Висновки до Розділу 1

Фталоціаніни являються класом π-спряжених макроциклічних сполук, споріджених з порфіринами, із високою електронною делокалізацією та вираженими світлопоглинальними властивостями. Високостабільна структура та адаптованість структур фталоціанінів відркиває широкі можливості до хімічної модифікації, що дає змогу відтворювано отримувати функціональні тонкі плівки для гібридних органічно-неорганічних структур, завдяки чому вони представляють науковий інтерес для досліджень використання у різних галузях електроніки. Процеси їх синтезу та модифікації прості та економічно привабливі, а тонкі плівки демонструють напівпровідникові властивості. Надто, проведені дослідження показують збільшення провідності синтезованих плівок при взаємодії з киснем та при опроміненні видимим світлом.

2. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ

2.1 Загальна характеристика пористого кремнію

Кремній є другим найбільш розповсюдженим матеріалом на землі, та займає домінуючу роль у галузях електроніки вже більше пів століття. Його різновид, пористий кремній – добре вивчений матеріал, який привернув до себе значну увагу завдяки унікальним властивостям своєї структури, які можна регулювати зміною морфології пористого шару. Пористий кремній є формою монокристалічного кремнію, в якій у приповерхневому шарі формується розвинена система пор. У сучасних оглядових роботах пористий кремній розглядається як технологічно зручна платформа з низькою вартістю формування, великою внутрішньою площею поверхні, керованим розміром пор і вираженими фотонними властивостями, що пояснює його поширення в сенсорних і біомедичних системах [17,18]. Завдяки здатності легко формувати свій форм-фактор, починаючи від наночастинок і закінчуючи великими монолітними структурами за допомогою методів мікрофабрикації, por-Si досить часто розглядають для виробництва підкладок для взаємодії з біологічними матеріалами та клітинами. [19]

Формування пористого шару здійснюють кількома підходами, серед яких провідне місце займає електрохімічне травлення в HF-вмісному електроліті, при якому кремнієва пластина працює як анод. Класфікація поділяє отриманий пористий кремній на підвиди за розміром пор. Мікропористий кремній має середній діаметр пор менший за 2 нм, мезопористий відповідає інтервалу 2–50 нм, а макропористий характеризується порами понад 50 нм [17].

Внутришня поверхня por-Si так само виявляється досить розвиненою. У новіших оглядах саме високу внутрішню площу поверхні називають однією з головних причин широкого використання цього матеріалу як перетворювальної платформи. Велика площа контакту між поровими стінками і зовнішнім середовищем підсилює адсорбцію молекул і робить пористу матрицю чутливою до змін складу середовища [18]. У біомедицині та сенсориці це поєднується з

можливістю заповнення пор полімером або іншими функціональними компонентами, що розширює набір доступних гібридних архітектур, що представляється головною відмінністю пористого кремнію від плаского на рівні топографії та хімії поверхні [18,19].

Після формування шару електрохімічним або хімічним травленням поверхня зазвичай є гідрид-термінованою, тобто містить Si–H зв’язки. У немодифікованому стані por-Si проявляє чутливість до гідролізу й поступової деградації в часі, тому контроль поверхневої хімії розглядається необхідний для збереження оригінальної структури. Навіть просте окиснення може стабілізувати пористу архітектуру, хоча термічні режими потребують обережності через ризик збільшення шорсткості й часткового руйнування наноструктури при підвищених температурах [19].

2.2 Методи отримання

Морфологія пористого кремнію формується безпосередньо під час травлення, тому спосіб одержання одразу задає геометрію та розміри пор, визначаючи пористість шару та характер поверхні. Як вже зазначалося, базовим методом синтезу пористого кремнію лишається електрохімічне анодування в HF-вмісному електроліті. Цей метод створює пористий шар прямо на монокристалічній підкладці кремнію, та дозволяє широкі можливості модифікацій морфології на етапі синтезу [20,21,22,23]. Іншим варіантом цього методу є фотоелектрохімічне травлення, де додатковим керуючим параметром виступає освітлення, що особливо зручно для пластин n-Si [22].

Електрохімічне анодування відбувається у комірці з кремнієвим анодом та платиновим катодом у HF-вмісному електроліті. Механізм ґрунтується на анодному розчиненні Si за участю дірок, де поверхневі зв’язки Si–Si переходять у розчинні Si-F комплекси, при цьому нерівномірний розподіл струму спрямовує розчинення у конкретні точки, де утворюються зародки пор. Зростання густини струму збільшує діаметр пор, а надмірне її підвищення призводить до електрополірування. Для стабілізації фронту травлення HF змішують зі спиртом

(зазвичай 1:1), що полегшує відрив бульбашок H_2. Керування морфологією здійснюється зміною густини струму та тривалості анодування [20,21]. Для n-Si застосовують фотоелектрохімічний метод з освітленням для додаткової генерації носіїв [23].

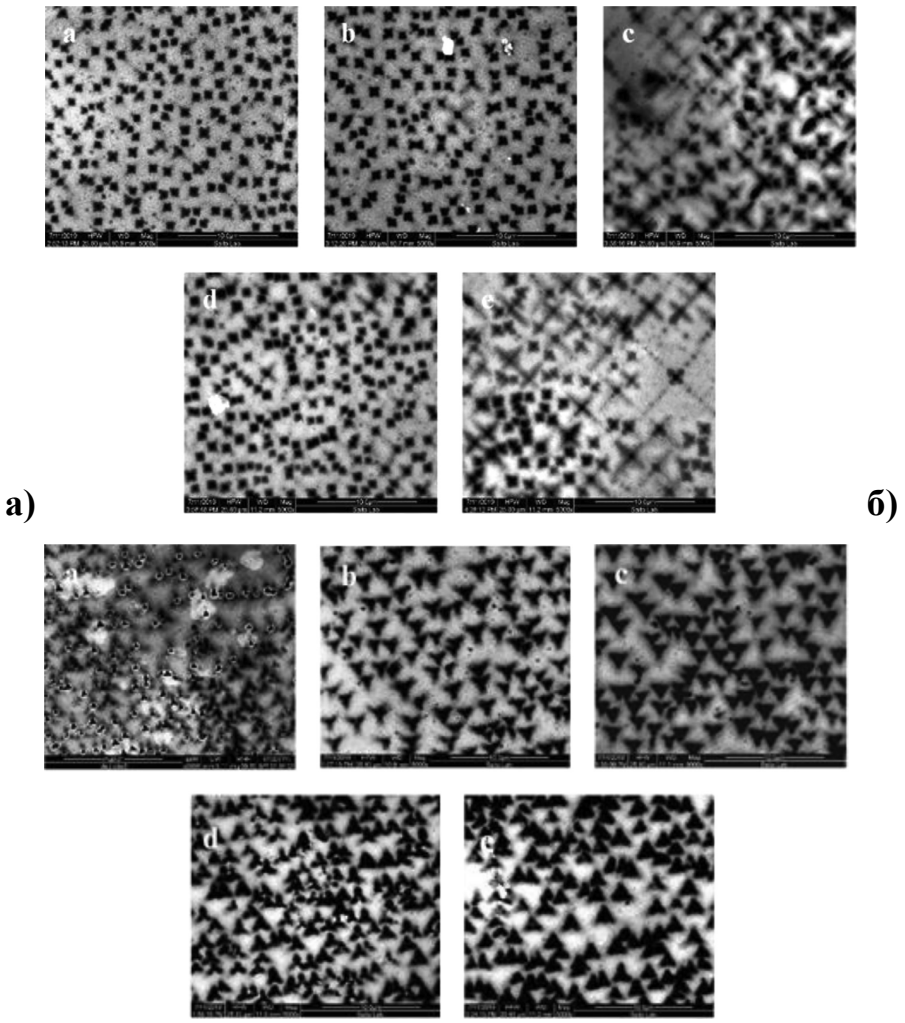


Рисунок 2.1 - Морфологія пористих шарів зразків після електрохімічного травлення. Зображення скануючої електронної мікроскопії Si (100) (а), Si (111) (б) за густини струму 10-40 мА/см^2 (а-е) відповідно [20]

На пластинах Si (100) отриманих цим методом, у СЕМ-зображеннях спостерігаються переважно пори квадратного типу, тоді як на Si (111) формується трикутна геометрія пор. За зростання густини струму пори на обох типах підкладок збільшуються в діаметрі та поглиблюються, а відбивання зменшується, через збільшення частки захопленого світла в пористій поверхні. При цьому розподіл

порSi (111) виглядає щільнішим і регулярнішим, ніж для Si (100). (рис. 2.1) Відмінності між двома орієнтаціями проявляються вже на середніх струмах [20].

Морфологія пористого шару також суттєво залежить від складу електроліту. На пластинах n-Si (111) у розчині HF/метанол (1:1) формується трикутна пориста поверхня з випадковим розподілом пор. За підвищення густини струму пори стають більшими та щільнішими, але зростання глибини не є монотонним – досягає максимуму при 30 мА/см² і далі зменшується через переважання розширення каналів над їх поглибленням [20,21].

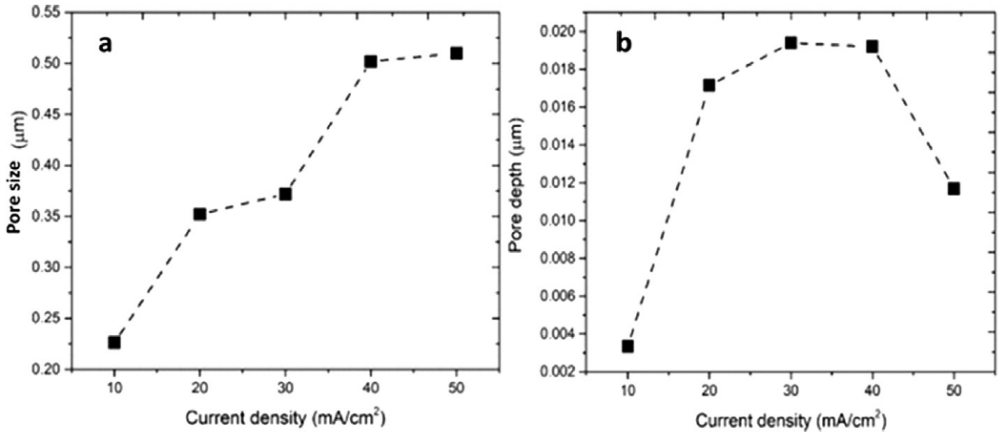
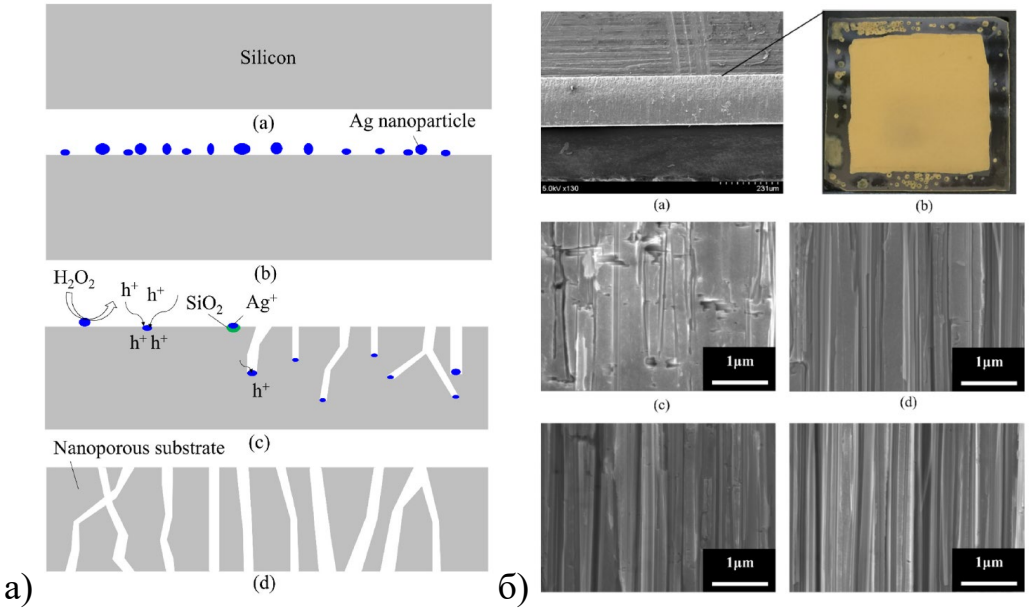


Рисунок 2.2 - Зміна діаметра (а) та глибини (б) пор у шарах пористого кремнію на n-Si (111) при варіюванні густини струму [21]

Споріднений з електрохімічним є процес MACE (англ. Metal Assisted Catalytic Etching – «Метал-асистоване каталітичне травлення»). MACE ґрунтується на локальному окисно-відновному процесі на межі металевий каталізатор–кремній–електроліт. Типовий маршрут передбачає безструмове осадження срібних наночастинок на поверхні Si (з розчину $AgNO_3$/HF), після чого зразок переносять у травник HF/H_2O_2, де Ag-частинки каталізують локальне окиснення кремнію, а HF розчиняє утворений оксид – метал просувається вглиб, формуючи канали пор. Морфологія контролюється геометрією і розподілом каталізатора: масиви наночастинок дають нанопористу структуру, суцільні шари – нанодроти. Після травлення метал видаляють розчином HNO_3. [22][22]



а) б)

Рисунок 2.3 - (а) Схема формування пористого кремнію методом metal-assisted chemical etching (MACE) з послідовністю технологічних етапів і принципом каталітичного травлення. (б) Морфологія пористого кремнію, сформованого методом MACE, на поперечному перерізі та поверхні, а також зміна структури за пористості 21%-49% [22]

Фотоелектрохімічне травлення зберігає ту саму електрохімічну основу, але додає освітлення як додаткове джерело генерації носіїв, що особливо важливо для n-Si. Метод дозволяє контролювати морфологію через інтенсивність освітлення та тривалість процесу, однак однорідність шару залежить від просторової рівномірності освітлення. [23]

Сучасний варіант анодування на SOI-підкладці (Silicon on Insulator – «Кремній на ізоляторі») з локальною модифікацією провідності поєднує класичне анодування з мікрофабрикацією. Метод передбачає локальну іонну імплантацію бору з подальшим відпалом, формування ізолювального шару нітриду та анодування у HF-електроліті. Поєднання різних ступенів легування на одному чипі дозволяє отримувати одночасно кілька типів пористих елементів з різними розмірами пор і пористістю. Цей метод забезпечує точне просторове управління синтезом пористих ділянок та сумісність з планарною мікрофлюїдикою, однак

потребує значно складнішого та дорожчого багатостадійного маршруту виготовлення. [24]

Найбільш релевантним з поміж інших для задачі формування гібридних органічно-неорганічних структур лишається електрохімічне анодування, оскільки воно безпосередньо створює пористий шар на кремнієвій підкладці з контрольованою морфологією поверхні та товщиною. Особливо привертає увагу інший різновид електрохімічного травлення, також відомий як гальванічне анодування. На відміну від електрохімічного, цей метод реалізується без зовнішнього джерела струму. Електро-рушійною силою (ЕРС) слугує контактна різниця потенціалів між кремнієвою пластиною та електродом, який зазвичай вироблений з платини. Як правило для гальванічного травлення відбирають низькоомні (~10-40 Ом) кремнієві пластини р-типу орієнтації (100) товщиною в околі 350 нм. Відбувається процес у HF-вмісному електроліті з додаванням H_2O_2 (50%) до розчину концентрованої плавикової кислоти (HF, 48%) та етанолу (96%) у співвідношенні (1:1) за об’ємом. Перекис водню додають до досягення цільової концентрації 0.66 М, що дозволяє управління густиною струму у діапазоні 1-5 мА/см^2 без підключення зовнішніх джерел живлення. За тривалості травлення до 15 хвилин при природному освітленні, вдається отримати двошаровий пористий кремній товщиною 2-3 мкм, який складається з нанокристалічного верхнього шару та мікрокристалічного нижнього, розділених різким переходом. Верхній шар містить кремнієві нановолокна висотою 10–20 нм і шириною ≤3 нм, нижній формує більш регулярну, мезопористу структуру з розміром пор, що залежить від густини струму. Утворення двошарової архітектури пов'язане з посиленням диспропорціонування – обміну зарядами між іонами Si^{2+} на межі шарів. Оскільки граничне значення густини струму, вище якого однорідна губкоподібна структура з відтворюваними резонансними властивостями деградує, становить ~3 мА/см², для регулювання густини струму в діапазоні 1–5 мА/см² до зовнішнього кола підключають баластні резистори (магазини опорів). При перевищенні цього порогу тунельний струм у режимі польової емісії стає нестабільним або зникає, тоді як

інтенсивність ФЛ продовжує зростати. Перед проведенням досліджень, верхній нанокристалічний шар може бути вибірково видалений обробкою в 1–5%-му водному розчині KOH протягом 8–10 с, що дозволяє вивчати нижній мікрокристалічний шар окремо. Порівняно зі стандартним електрохімічним травленням, зразки отримані цим методом характеризуються меншою товщиною пористого шару при однаковому часі травлення та вужчим розкидом розмірів нанокристалітів, а також меншою кількістю великих нанокристалів без квантово-розмірного ефекту, що у поєднанні з технологічною простотою роблять гальванічне анодування особливо привабливим для виготовлення структур з резонансним тунелюванням і для інтеграції пористого кремнію у гібридні органічно-неорганічні фотоперетворювачі.[25,26]

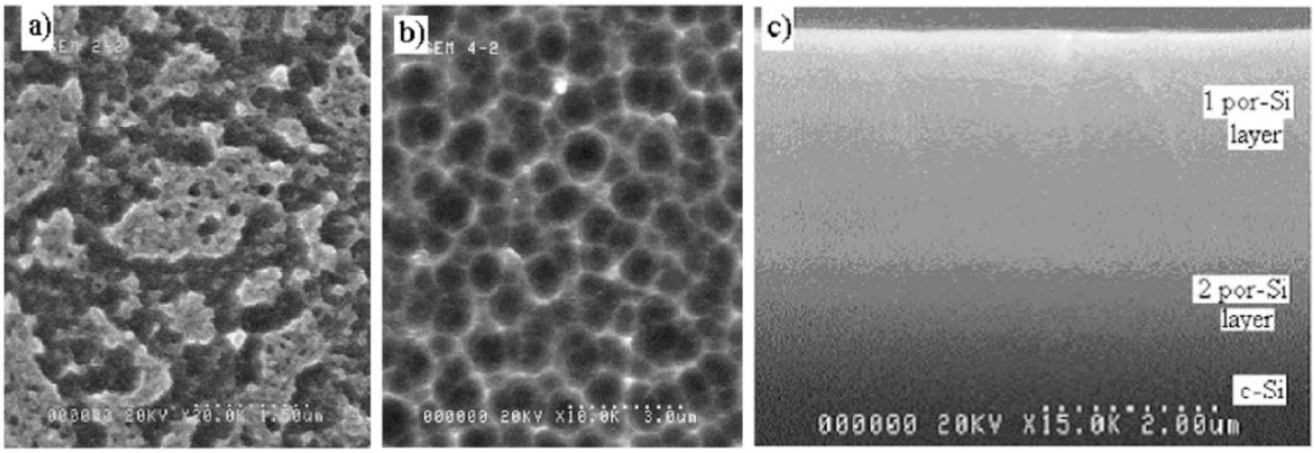


Рисунок 2.4 - Зображення СЕМ пористого кремнію, отриманого гальванічним методом після видалення нанокристалічного верхнього шару за густини струму (а) 1 мА/см²; (б) 5 мА/см²; (в) поперечний переріз двошарової структури [25]

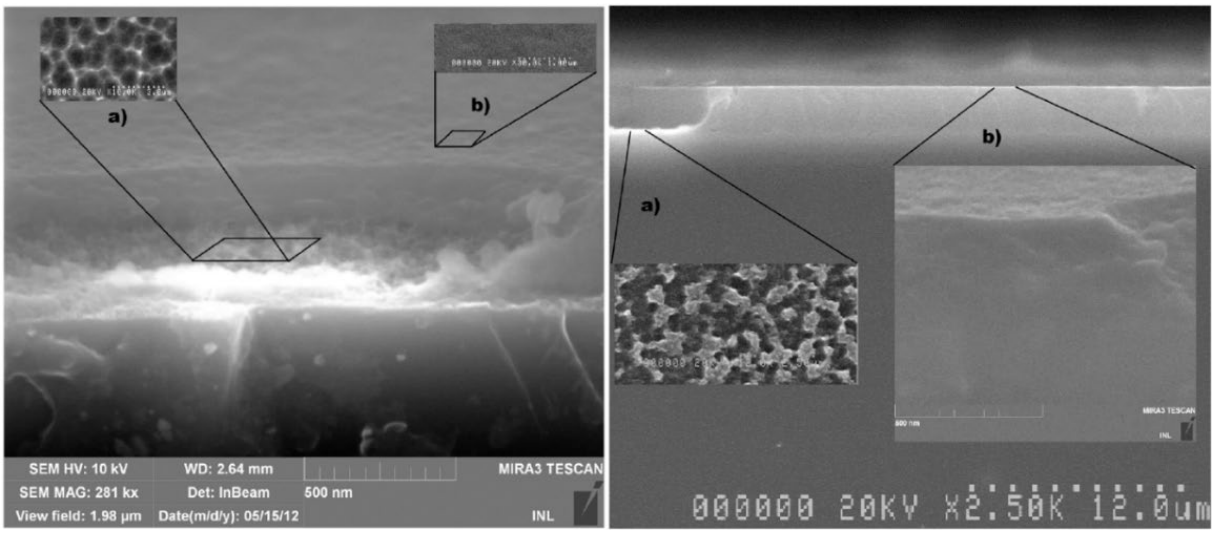


Рисунок 2.5 - Зображення СЕМ пористого кремнію, отриманого гальванічним методом після видалення нанокристалічного верхнього шару за густини струму (а) 1 мА/см²; (б) 5 мА/см²; (в) поперечний переріз двошарової структури [25] Поверхня губкоподібних Si-структур, отриманих гальванічним анодуванням (зліва направо) з (а) та без (б) KOH-обробки за густини струму 1 мА/см² та 3 мА/см² [26]

2.3 Оптичні властивості пористого кремнію

Основними параметрами пористого кремнію, що формують його оптичну відповідь, безумовно є пористість і характерні розміри елементів порової структури. Наноструктурований пористий кремній, вироблений з низькоомних кремнієвих пластин р-типу пердставляє за своєю природою гомогенізовану суміш з кремнію, оксиду кремнію та повітря, де композиція цієї суміші, чим є пористість зразка, задає співвідношення кремнієвої фази, оксидів або субоксидів та повітря, і через це визначає ефективну діелектричну проникність і показник заломлення. Звідси, за можливості перцизійного контролю пористості, з’являється можливість встановлення оптичних констант зразка. Оскільки технологічні обмеження пов’язані з дифузією електроліту в товщу порового шару та механічною стійкістю скелета, у фотонних структурах найчастіше реалізуються пористості порядку 50-85%, що забезпечує практично придатний інтервал ефективних показників заломлення [27].

Моделі ефективного опису оптичнх властивостей пористих шарів зводяться до визначення комплексної діелектричної функції або пари оптичних сталих n (заломлення) і k (поглинання), які залежать від об'ємних часток компонентів і топології порового каркаса. Для наближеного розрахунку ε_{eff} застосовуються різні моделі ефективного середовища, серед яких поширені правила Максвелла-Гарнетта, наближення Брюггемана та правило Лоойєнги, що відрізняються припущеннями щодо зв'язності фаз і геометрії включень [28].

Як правило, формування пористості та, відповідно, оптичних сталих співвідносять з густиною анодувального струму, але не менший вплив справляє також склад електроліту. Концентрація HF визначає в'язкість і швидкість дифузії електроліту у пористий об'єм – за меншої частки HF простіше досягати вищих пористостей і ширшого інтервалу показників заломлення. Зі зростанням пористості знижується коефіцієнт поглинання і підвищується прозорість шару внаслідок квантово-розмірного ефекту у кремнієвих нанокристалітах, що розширює заборонену зону і зсуває край поглинання у бік вищих енергій [27,28].

Відбиття білого світла від меж повітря-пористий шар і пористий шар-кристалічний Si призводить до появи інтерференційної картини Фабрі-Перо у спектрах, положення якої визначається ефективною оптичною товщиною шару EOT = 2nL, де n є середнім показником заломлення, а L відповідає фізичній товщині пористого шару. Звідси випливає співвідношення $m\lambda = 2nL$, яке пов'язує порядок інтерференції з довжиною хвилі максимумів і використовується для параметризації відбивних спектрів [29]. Зміна ефективної оптичної товщини зсуває інтерференційний рисунок уздовж спектральної осі, спричиняючи так звані синій та червоний зсуви. Зменшення середнього показника заломлення або оптичної товщини пористого шару, зокрема внаслідок окиснення, спричиняє зсув спектральних максимумів у синю область, натомість збільшення середнього показника заломлення, наприклад при заповненні пор речовиною з вищим показником заломлення, зумовлює зсув максимумів у червону область. [27] Неоднорідності по товщині, перехідні підшари на межі з підкладкою та градієнти

пористості показують здатність змінювати огинаючу інтерференцій та впливати на амплітуди максимумів і мінімумів у спектрах відбиття [28].

Розсіяння світла у шарах залежить від шорсткості зовнішньої поверхні та області переходу пористого шару до підкладки. Бажаними є малі значення середньоквадратичної шорсткості (σ), оскільки частка дифузно відбитого випромінювання зростає з її збільшенням. Експериментальні оцінки для наноструктурованих шарів показують, що навіть для найбільш шорстких поверхонь дифузне відбиття на короткохвильовому краї видимого спектра залишається меншим за 0,3 % при λ = 400 нм, тому в практичних оптичних вимірюваннях такі поверхні можна розглядати як оптично пласкі [27,28].

Разом з інтерференційними картинами пористий кремній демонструє видиму фотолюмінесценцію, зумовлену квантовим обмеженням у нанокристалітах та роллю поверхневих станів на межі Si–SiOx. Зменшення розміру кристалітів збільшує енергію оптичних переходів і зсуває максимум випромінювання у короткохвильову область; кореляція інтенсивності ФЛ з часткою кристалітів менших за 5 нм підтверджена для зразків із різним рівнем легування. Інтенсивність ФЛ також зростає зі збільшенням густини струму під час гальванічного анодування через підвищення пористості шарів (рис. 2.6) [28,29,30].

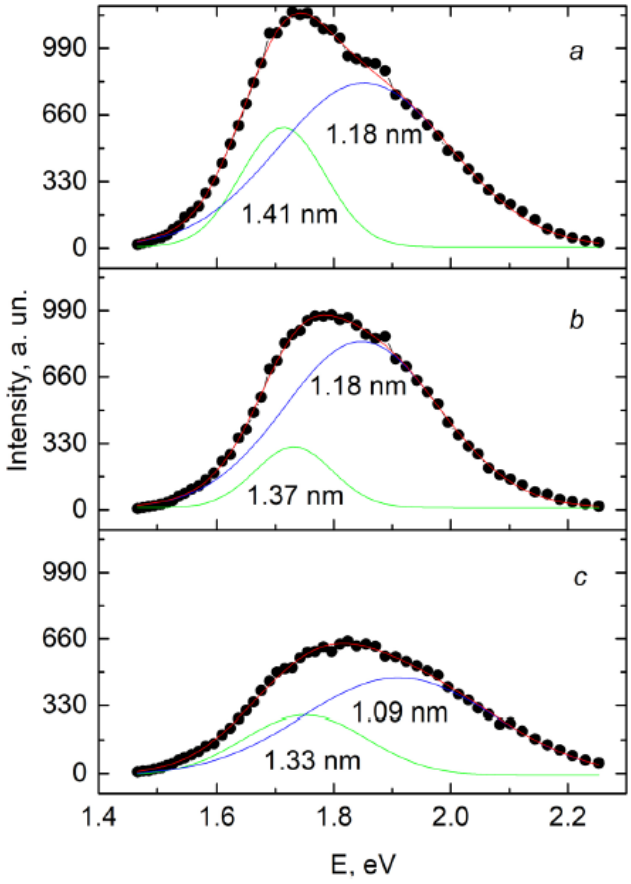


Рисунок 2.6 - Спектри фотолюмінісценції та радіуси наночасток (у нм) за різної густини струму травлення (мА/см^2): а) 3, б) 1.6, в) 1 [30]

2.4 Електричні властивості пористого кремнію

Перші дослідження, пов’язані з шарами пористого кремнію встановили, що перехід від кристалічного до пористого кремнію супроводжується різким збільшенням питомого опору. Питомий опір пористого шару перевищує значення для вихідного підкладкового матеріалу на декілька порядків величини. Зокрема, у ранніх роботах було показано, що електрична провідність пористого кремнію може бути на 5 порядків меншою, ніж у власному кремнії, причому різниця визначається ступенем виснаження вільних носіїв заряду. Виснаження вільних носіїв у пористому кремнії у свою чергу зумовлене двома принципово різними причинами. Насамперед, квантове обмеження у нанорозмірних кристалітах призводить до ефективного розширення забороненої зони. Коли характерний розмір кристалітів стає порівнянним із боровським радіусом екситона (~4,9 нм), електронні стани

зазнають просторового квантування, супруводжучись зростанням ефективної ширини забороненої зони у нанопористих структурах, що суттєво знижує швидкість термічної генерації носіїв. Також, через надзвичайно розвинену питому поверхню пористого кремнію, значна частина домішкових атомів переходить у нейтральний стан, через що енергія іонізації допантів у квантово-обмеженому середовищі зростає, і загальна концентрація домішок, хоча і залишається незмінною після травлення, більше не забезпечує ефективного постачання вільних носіїв. [32]

Електрична провідність пористого кремнію в більшості випадків демонструє термічно активовану температурну залежність. Ця залежність, що відбиває неврегульований характер структури матеріалу, у загальному вигляді описується рівнянням Арреніуса:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \tag{2.1}$$

де σ_0 – предекспоненційний множник провідності, E_a – енергія активації, k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Значення E_a в переважній більшості повідомлень лежить у діапазоні 0,3–0,7 еВ, причому типовим є значення близько 0,5 еВ. Показово, що ця величина приблизно відповідає половині ширини забороненої зони, що визначається з люмінесцентних спектрів пористого кремнію, і водночас збігається з E_a власного кремнію. Така збіжність вказує на участь у переносі заряду механізмів, що не зводяться виключно до квантового обмеження, а визначаються геометричними ефектами неврегульованого кремнієвого скелета. Різноманіття структур і методів приготування зразків призводить до того, що між результатами різних лабораторій спостерігається принципова неспівставність, а у межах одного зразка можлива просторова неоднорідність електричних характеристик.

У 2000 році за результатами досліджень було встановлено, що в одному зразку пористого кремнію можуть конкурувати два фізично різних механізми переносу заряду, і домінуючий визначається одночасно морфологією матеріалу та

температурою вимірювання. Як вже зазначено, температурна залежність провідності якісно змінюється при охолодженні зразка. При T > 300 K переважає транспорт у розширених станах (закон Арреніуса). Зі зниженням температури послідовно відбувається перехід до стрибкових механізмів із змінною довжиною стрибка (variable range hopping, VRH). Температурна залежність провідності пористого кремнію якісно змінюється залежно від температурного інтервалу. На залежності ln(σ) від 1/T спостерігаються характерні зламини, які відповідають послідовній зміні механізмів переносу при охолодженні зразка. При T > 300 K переважає перенос у розширених станах (закон Арреніуса), при зниженні температури послідовно вмикаються стрибковий перенос Бертело (пов'язаний з фрактальним характером скелета), провідність Мотта і, нарешті, механізм Єфроса–Шкловського при T < 120 K. Загальний низькотемпературний стрибковий механізм VRH описується виразом:

$$\ln(\sigma) \propto \left(\frac{T_x}{T}\right)^m \tag{2.2}$$

де показник m несе інформацію про природу переносу та розмірність ефективної системи. m = 0,25 відповідає стрибковому механізму Мотта в тривимірному випадку, m = 0,5 - механізму Єфроса–Шкловського, що враховує кулонівські кореляції між локалізованими станами, m = 1 – переносу Бертело. Перехід між режимами відбувається при охолодженні зразка нижче 120–180 K. [32]

Вольт-амперні характеристики пористого кремнію демонструють розмаїття поведінки від омічної до виразно нелінійної. Сендвіч-конфігурація Me/PS/c-Si/Me є найбільш дослідженою. Головний бар'єр формується або на межі Me/PS, або на гетеропереході PS/c-Si. Питання яка з двох меж домінантна досі залишається дискусійним. Показовим прикладом є гетеропереходи TiO_2/пористий кремній, де типі ступінь пористості кардинально визначають характер ВАХ - мезопористі матриці дають омічноподібну характеристику через тунельний механізм, тоді як макропористі – виявляють асиметричне випрямлення з переважним електронним внеском з боку TiO_2. [32,34]

За нелінійної провідності при підвищених полях, одним із найчастіше повідомлюваних механізмів є ефект Пула–Френкеля (PF) – польове посилення термічного збудження носіїв із кулонівських пасток, що проявляється лінійною залежністю ln(σ) від $\sqrt{F}$:

$$\sigma(F,T) = \sigma_0 e^{\frac{E_a}{kT}} e^{-\sqrt{F/F_0(T)}} \quad (2.3)$$

де F – електричне поле. Носії заряду рухаються вздовж шляхів із мінімальними бар'єрами, а прикладене поле знижує ефективну висоту кулонівських пасток пропорційно $\sqrt{F}$, призводячи до зростання провідності. За виникнення ефекта, спостерігається лінійна залежність ln(σ) від $\sqrt{F}$. PF-перенос підтверджено як у сендвіч-конфігураціях, так і в копланарних структурах на основі пористого кремнію. Конкуруючим механізмом є SCLC ($J \sim V^n/d^m$, n = 2), проте аналіз масштабування провідності з товщиною виключає його як єдиний домінуючий механізм у нанопористому Si – реальні ВАХ часто описуються паралельним або послідовним поєднанням різних транспортних каналів. Примітно, що PF та SCLC також можуть реалізовуються послідовно в одному і тому самому зразку залежно від температури. Наприклад, у структурі Al/Dy_2O_3/PS авторами зафіксовано перехід між ними в діапазоні 330–350 К. Результати дослідження показують домінування PF-обмеженої провідності (n ~ 1,4–1,6) при нижчих температурах, тоді як вище 350 К показник n прямує до асимптотичного значення $n_\infty \approx 2$, характерного для ідеального режиму SCLC. [35]

При дослідженнях контактів пористого кремнію з алюмінієм задокументовано Шотткі-подібні ефекти захоплення заряду. Алюміній, чия робота виходу теоретично відповідає умовам формування омічного контакту, на практиці демонструє переважно випрямляючу поведінку через закріплення рівня Фермі поверхневими станами незалежно від роботи виходу металу. Омічний контакт Al до n-Si вдавалося отримати лише для низькопористих зразків, тоді як для зразків із більш вираженою пористістю стабільно спостерігалось випрямлення. Підтверджено, що випрямляюча поведінка у структурах Al/PS/c-Si/Al зберігається

навіть після тривалого витримування на повітрі. Для стабілізації контактів застосовують різноманітні техніки постобробки, серед яких термічне відпалювання, поверхнева оксидація, органічні модифікатори, нітридування та нанесення тонких шарів металів (Cu, Ag, In), проте кожна з цих обробок сама по собі змінює мікроструктуру контактних станів. [32,33]

2.5 Висновки до розділу 2

Пористий кремній є добре дослідженим напівпровідниковим матеріалом з понад піввіковою технологічною історією, ключовою особливістю якого є розвинена внутрішня поверхня та керована морфологія порового шару. Найпоширенішим методом синтезу лишається електрохімічне анодування в HF-вмісному електроліті, яке дозволяє задавати розмір пор, пористість і товщину шару через зміну густини струму та складу електроліту, зберігаючи технологічну простоту та сумісність із кремнієвою мікроелектронікою, і при цьому є технологічно простим процесом. Співвідношення кремнієвої фази, оксидів і повітря у пористому об'ємі визначають особливі оптичні властивості, задаючи показники заломлення та коефіцієнти поглинання, дозволяючи їх регулювання в широкому діапазоні. Розвинена питома поверхня пористого кремнію є одним з найпривабливіших чинників для комбінування з фталоціанінами, завдяки якій пористий кремній забезпечує значну площу контакту на межі органічного та неорганічного компонентів, що є необхідною умовою для формування розвиненого гетеропереходу з цільовими бар'єрними та оптоелектронними характеристиками.

3. ВОЛЬТ-ФАРАДНЕ ПРОФІЛЮВАННЯ

3.1 Фізичні основи методу

Вольт-фарадне (C–V) профілювання є одним з найбільш поширених і потужних методів електричної характеризації напівпровідникових матеріалів і приладів. Фізичну основу методу складає залежність ємності збідненого шару на p-n або метало-напівпровідниковому (МН, або Шоткі) переходах від прикладеної напруги. Оскільки ширина збідненого шару безпосередньо визначається концентрацією нескомпенсованих іонізованих домішок, вимірювання диференціальної ємності структури дозволяє відновити профіль концентрації носіїв заряду як функцію глибини від переходу. Метод вперше був описаний Дж. Гіллібрандом і Р.Д. Голдом у 1960 році і з того часу залишається стандартним інструментом як у фундаментальних дослідженнях, так і у виробничому контролі якості напівпровідникових структур, а також широко застосовується у дослідженнях гетероструктур. [36, 37, 38]

Розглянемо фізичні засади методу, виходячи з моделі різкого p–n переходу в стані термодинамічної рівноваги (без прикладеної напруги). Два напівпровідники з різним типом провідності – акцепторним (NA) і донорним (ND) – приводяться у контакт, зумовлюючи дифундування вільних носіїв заряду через перехід, залишаючи нескомпенсовані іонізовані домішки, а саме негативно заряджені акцептори в p-області та позитивно заряджені донори в n-області, за чим слідує виникнення області, збідненої на носії заряду, також відомого як область просторового заряду, де концентрація вільних носіїв є нехтовно малою порівняно з концентрацією іонів решітки. Рівноважний стан підтримується завдяки дрейфовому електричному полю, що компенсує дифузійний потік. Умовою рівноваги при цьому слугує сталість рівня Фермі по всьому об'єму структури. Контактна різниця потенціалів, або вбудований потенціал ψ_{bi} (diffusion potential, V_{bi}) виникає на переході, та визначається різницею рівнів Фермі двох матеріалів до їх контакту і для невиродженого напівпровідника описується виразом:

$$\psi_{bi} = \left(\frac{kT}{q}\right) \cdot ln\left(\frac{N_A \cdot N_D}{n_i^2}\right) \quad (3.1)$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, q – заряд електрона, а n_i – власна концентрація носіїв. Обчислюваний вбудований потенціал визначає початковий стан структури за нульового зміщення, а також параметри ширини збідненого шару і ємності переходу. Ширина збідненого шару розраховується шляхом інтегрування рівняння Пуассона з наближенням різкого збіднення, яке передбачає що в межах збідненого шару концентрації вільних носіїв заряду прирівнюються до нуля, а поза ним структура поводиться електронейтрально. Поширення збідненого шару в p- і n-областях (W_{Dp} і W_{Dn} відповідно) визначається умовою електронейтральності $N_A \cdot W_{Dp} = N_D \cdot W_{Dn}$. У моделі однобічного різкого переходу (p^+–n або n^+–p), коли концентрація з одного боку значно перевищує концентрацію з іншого, збіднений шар практично повністю заглиблюється у слабколегований бік, а ширина переходу визначається лише концентрацією слабколегованого матеріалу. [36, 37]

Ємність збідненого шару на одиницю площі розглядається як ємність паралельного плоского конденсатора з міжелектродним зазором, що дорівнює ширині збідненого шару W_D, та задається у диференціальній формі як $C = dQ/dV = \varepsilon_s/W_D$. У випадку однобічного різкого переходу формула набуває вигляду

$$C_D = \frac{\varepsilon_s}{W_D} = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s N}{2}}\left(\psi_{bi} - V - \frac{2kT}{q}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

де V – прикладена напруга зміщення (додатна для прямого зміщення, від'ємна для зворотного), ψ_{bi} – вбудований потенціал, 2kT/q – корекційний фактор розподілу основних носіїв заряду поблизу меж збідненого шару, N – концентрація слабколегованого матеріалу, ε_s – діелектрична проникність напівпровідника. З наведеного виразу випливає, що при збільшенні зворотного зміщення збіднений шар розширюється, а ємність переходу зменшується, що лежить у фізичній основі методу C–V профілювання. Зміна прикладеної напруги дозволяє зондувати різні

глибини в напівпровіднику для дослідження розподілу концентрації носіїв. Глибина, яку зондує вимірювання, визначається поточною шириною збідненого шару і описується через площу переходу *A* як:

$$x = W_D = \frac{\varepsilon_s A}{C} \tag{3.3}$$

Просторова роздільна здатність методу C–V профілювання обмежена знизу довжиною Дебая L_D, яка є характеристичною довжиною екранування в напівпровіднику:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_s kT}{q^2 N}} \tag{3.4}$$

Фізичний зміст довжини Дебая полягає в тому, що зміни потенціалу, які відбуваються на відстанях, менших за L_D, не розпізнаються рухливими носіями заряду та усереднюються через дифузійне розмиття. Якщо реальний профіль легування містить різкі перепади на масштабах порядку L_D або менше, C–V профіль відобразить не справжній ступінчастий перехід, а згладжений, розмитий на кілька довжин Дебая. Для кремнію з концентрацією 10^{16} $см^{-3}$ довжина Дебая становить близько 40 нм і зменшується як $N^{-1/2}$ зі збільшенням концентрації легування. Крім того, якщо ширина збідненого шару виявляється меншою за L_D, наближення рівняння Пуассона для аналізу збіднення втрачає коректність і застосування стандартних рівнянь C–V профілювання потребує відповідних поправок [36,37].

Метод C–V профілювання знаходить застосування не лише для гомоструктур, але й для аналізу гетероструктур. У разі гетеропереходу між двома напівпровідниками з різними шириною забороненої зони виникають розриви зон провідності (ΔEc) і валентної зони (ΔEv). Ці розриви безпосередньо впливають на вбудований потенціал гетероструктури і можуть бути визначені двома C–V методами: методом перетину (intercept method), заснованим на аналізі залежності $1/C^2 – V$ та визначенні V_{bi} з її екстраполяції, і методом зарядового профілю (charge-

profile method), який ґрунтується на аналізі розподілу концентрації носіїв n*(x*) через гетероперехід. Обидва підходи дозволяють кількісно визначити розриви зон і є незамінними інструментами при дослідженні гетеропереходів типу InGaAs/InP, AlGaAs/GaAs, SiGe/Si та інших гетеросистем [38].

3.2 Методологія експериментальних досліджень

Експериментальна реалізація C–V профілювання спирається на вимірювання малосигнальної диференціальної ємності структури при повільній зміні напруги зміщення. Ємність визначають шляхом подачі постійної напруги на досліджувану структуру – p-n перехід, бар'єр Шоткі, або МДН, що супроводжується накладанням малого гармонічного сигналу. Ємнісний відгук визначають за квадратурною складовою струму. При вимірюваннях класичних структур використовують частоти порядку сотень кГц або 1 МГц, амплітуда – десятки мілівольт. Типова схема містить генератор зміщення, LCR-метр та комп'ютеризований блок керування (прилади типу Boonton 7200, Agilent 4284A, Keithley 4210-CVU). C(V) або $1/C^2(V)$[36,38]

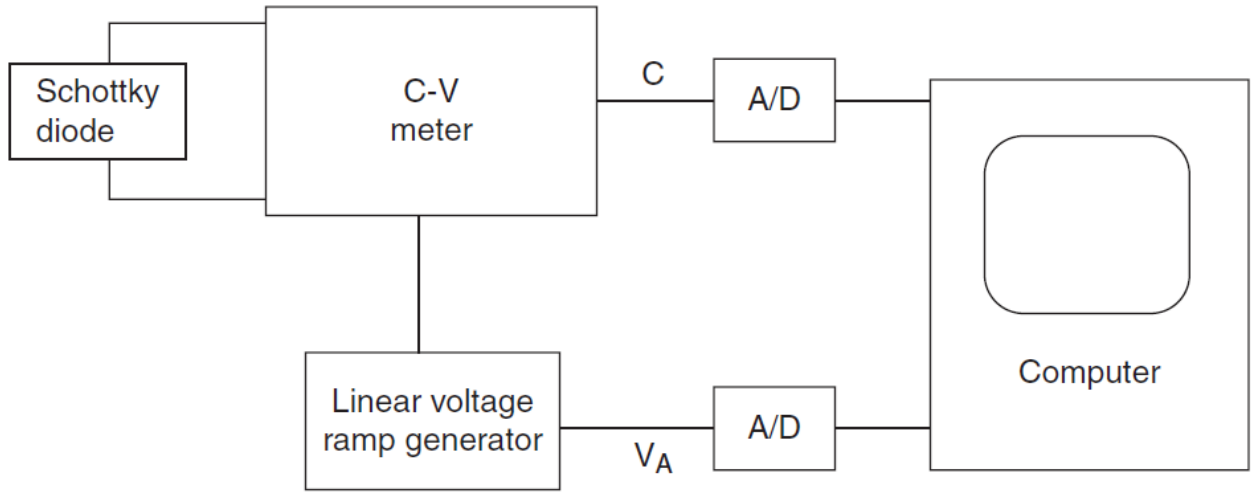


Рисунок 3.1 - Схематична діаграма типової автоматизованої установки для проведення C–V профілювання діодів Шотткі та МДН-структур. A/D – аналогово-цифрові конвертери

Надійність вимірювання визначається якістю досліджуваних зразків. Для бар'єрів Шоткі необхідний добре відтворюваний контакт відомої площі та низькоомний омічний контакт із зворотного боку. Органічні забруднення, природні оксиди й адсорбовані домішки призводять до нестабільності бар'єрів і зростання розсіювання результатів, тому вимагаються ретельне попереднє очищення і контроль відтворюваності металевого контакту. У високочастотному методі для діодів Шоткі реєструється переважно ємність збіднення, тоді як повільні пастки й глибокі рівні не встигають перезаряджатися і не дають внеску. За нижчих частот виникає дисперсія C–V кривих, тому один і той самий зразок рекомендовано вимірювати на кількох частотах. Порівняння цих кривих допомагає відокремити внесок просторового заряду від внеску поверхневих пасток, інтерфейсних станів і дифузійних процесів – це показано, зокрема, у роботах з дослідження ефекту дефектів структур на профілі легування Ga_2O_3. C–V профілювання у таких роботах виконується на обладнанні типу Keithley 4200A-SCS або Agilent 4294A. Методика передбачає варіювання напряму сканування, тривалості проходження діапазону та часу витримки, що дозволяє розрізнити внески мілких донорів і глибоких рівнів та безпосередньо зафіксувати гістерезис між прямим і зворотним проходами.[36,37,39]

Окрім високочатотного, існує також низькочастотний, квазістатичний метод, який полягає на інтегруванні струму після малого стрибка напруги, де ємність визначається як:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{1}{\Delta V}\int_{0}^{\Delta T} i(t)\,dt \tag{3.5}$$

де ΔV – крок прикладеної напруги, ΔT – час, за який проходить перехідний заряд. Квазістатичний метод зручний у задачах наближення до низькочастотної межі, та при відстеженні повільних зарядових процесів, або при порівнянні результатів з даними з LCR – метра, та дозволяє визначати присутність густини пасток на поверхні зразка. У сучасних вимірювальних системах обидва режими

застосовують паралельно, після чого зіставляють отримані криві. Якщо різниця між ними мала, роль пасток, поляризаційних процесів і паразитних складових зазвичай обмежена. Якщо ж розбіжність істотна, інтерпретація вже потребує еквівалентної схеми з урахуванням частотної дисперсії. [40]

3.3 Обробка та аналіз результатів

Аналіз C–V даних реалізується шляхом побудування залежності $1/C^2$ від прикладеної напруги V. У випадку однобічного різкого p-n та метал-напівпровідникового переходів залежність лінійна:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon_s A^2 N}\left(V_{bi} - V - \frac{2kT}{q}\right) \tag{3.6}$$

Нахил прямої $1/C^2$ – V визначає концентрацію донорів або акцепторів у слабколегованій області N, а точка перетину прямої з віссю напруг (при екстраполяції у бік прямого зміщення) дає значення вбудованого потенціалу ψ_{bi} (з урахуванням поправки 2kT/q) [37].

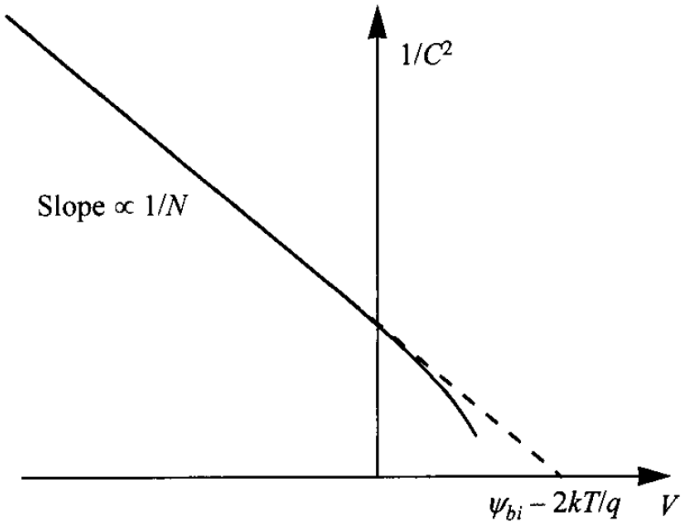


Рисунок 3.2 - Типова залежність $1/C^2$ – V від прикладеної напруги (залежність Мотта-Шоткі) для однобічного переходу та її зв’язок із параметрами збідненого шару [36]

Коли легування змінюється з глибиною, лінійна інтерпретація поступається локальному аналізу похідної. Тоді профіль носіїв визначають за формулою

$$N(W) = -\frac{2}{q\varepsilon_s A^2}\left[\frac{d(1/C^2)}{dV}\right]^{-1} \tag{3.7}$$

Серійний опір помітно змінює форму виміряної характеристики, особливо на великих ємностях і високих частотах. Реальна структура сприймається приладом як адмітанс $Y = G + j\omega C$ з послідовним опором R_S, тому виміряна ємність C_M відрізняється від істинної C. За наявності R_S ця відмінність описується як:

$$C_M = \frac{C}{(1 + R_S G)^2 + (\omega R_S C)^2} \tag{3.8}$$

Звідси випливає, що коректне профілювання вимагає виконання умов $R_S G \ll 1$ і $(\omega R_S C)^2 \ll 1$. За типових частот порядку 1 МГц навіть помірний опір може призводити до занижування виміряної ємності і, відповідно, завищувати розраховану глибину (W) та спотворювати похідну $d(1/C^2)/dV$. Перевірка коректності обробки даних виконується через паралельне використання I–V даних, або через частотну серію C–V вимірювань. Якщо профіль змінюється разом із частотою без фізичних підстав для такого зсуву, перевіряють опір зразка й контактів.

Просторова роздільна здатність методу C–V профілювання обмежена знизу довжиною Дебая L_D, яка є характеристичною довжиною екранування в напівпровіднику:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_s kT}{q^2 N}}$$

Фізичний зміст довжини Дебая полягає в тому, що зміни потенціалу, які відбуваються на відстанях, менших за L_D, не розпізнаються рухливими носіями заряду та усереднюються через дифузійне розмиття. Якщо реальний профіль легування містить різкі перепади на масштабах порядку L_D або менше, C–V

профіль відобразить не справжній ступінчастий перехід, а згладжений, розмитий на кілька довжин Дебая. Для кремнію з концентрацією 10^{16} $см^{-3}$ довжина Дебая становить близько 40 нм і зменшується як $N^{-1/2}$ зі збільшенням концентрації легування. [37,38]

3.4 Висновки до розділу 3

Вольт-фарадне профілювання є одним із найбільш інформативних методів електричної характеризації напівпровідникових структур, фізичною основою якого є залежність диференціальної ємності збідненого шару від прикладеної напруги. Метод дозволяє відновлювати профіль концентрації носіїв заряду як функцію глибини від переходу, визначати вбудований потенціал та аналізувати бар'єрні характеристики як гомо-, так і гетеропереходів.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1 Структура та синтез досліджуваних зразків

Отримані зразки представляють собою структури типу «сандвіча», в основі яких знаходяться пластини монокристалічного кремнію КДБ р-типу, орієнтації (100), товщиною ~500-1000 нм з алюмінієвими контактами, виготовленими шляхом напилення з тильної сторони. На лицьовій стороні зразків протравлено шари пористого кремнію методом гальванічного анодування, описаним у [25, 26] протягом 5, 10, 15 та 20 хвилин. Травлення кремнію проведено у комірці виготовленій з фторопласту, з використанням платинового електрода для створення ЕРС (рис. 4.1). Суміш травника отримано змішуванням 5 мл фтороводневої кислоти (HF) та 5 мл 96% спирту (C_2H_5OH), після чого додано 0.5 мл перекису водню (H_2O_2) з концентрацією 60%. Після завершення формування пористих шарів, пластини було вилучено з комірки та промито у дистильованій воді, далі висушено у центрифузі протягом ~1 хвилини, та перевірено на фотолюмінісценцію під ультрафіолетовим світлом.

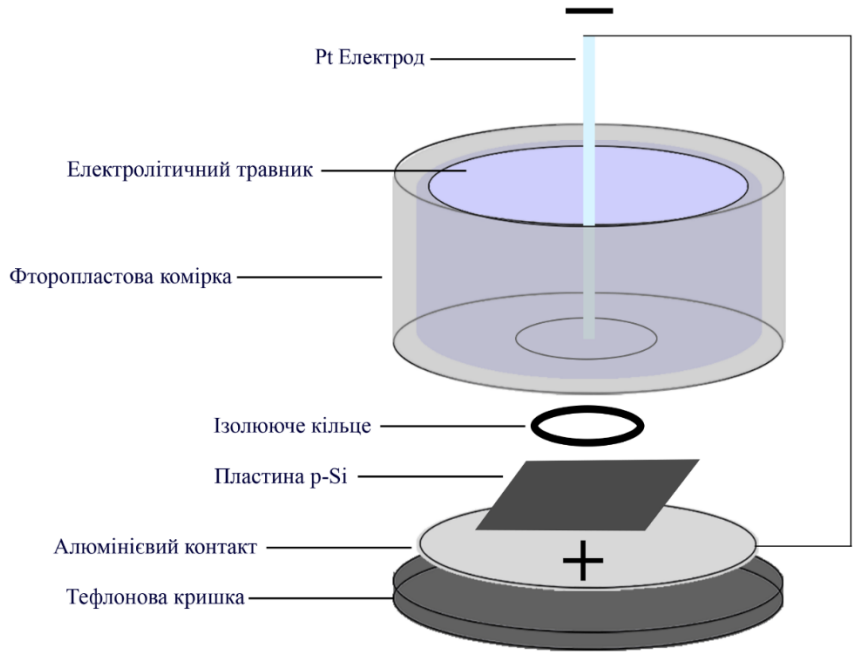


Рисунок 4.1 - Схематичне зображення комірки для проведення гальванічного травлення, використаної для виготовлення зразків

Для нанесення на зразки, фталоціаніни металів потребують розчинення. Через свої структурні особливості, зокрема розвинену π – електронну систему і схильність до агрегації через міжмолекулярні π – π взаємодії, ці сполуки нерозчинні у більшості розчинників. Тому, для підготовки фталоціанінів було обрано диметил-сульфоксид (DMSO). Відомо, що диметил-сульфоксид належить до небагатьох з розчинників, здатних утворювати стабільні розчини фталоціанінів металів. Окрім цього, DMSO є інертним щодо функціональних груп фталоціанінів та центральних металів, і сприяє більш рівномірному розподілу речовини при нанесенні на підкладку, що забезпечує якість досліджуваного матеріалу. Розчинені фталоціаніни, готові до використання, були нанесені на поверхню експериментальних зразків шляхом накрапування.

Після накрапування сумішей фталоціанінів, зразки висушено у глибокому вакуумі за тиску 10^{-5} мм рт ст. та кімнатної температури. Вибір техніки висушування зумовлений, у першу чергу, хімічними особливостями DMSO. Оскільки розчин диметил-сульфоксиду має високу температуру кипіння (189 $°C$), випарувати його при кімнатній температурі за атмосферного тиску представляється неможливим без уникнення порушення структурної цілісності досліджуваних зразків. Натомість, вакуумне висушування дозволяє ефективне низькотемпературне випаровування DMSO через зниження його температури кипіння внаслідок зменшення тиску насиченої пари, акумульованої під розчином, з подальшим рівномірним осадженням фталоціанінів металів.

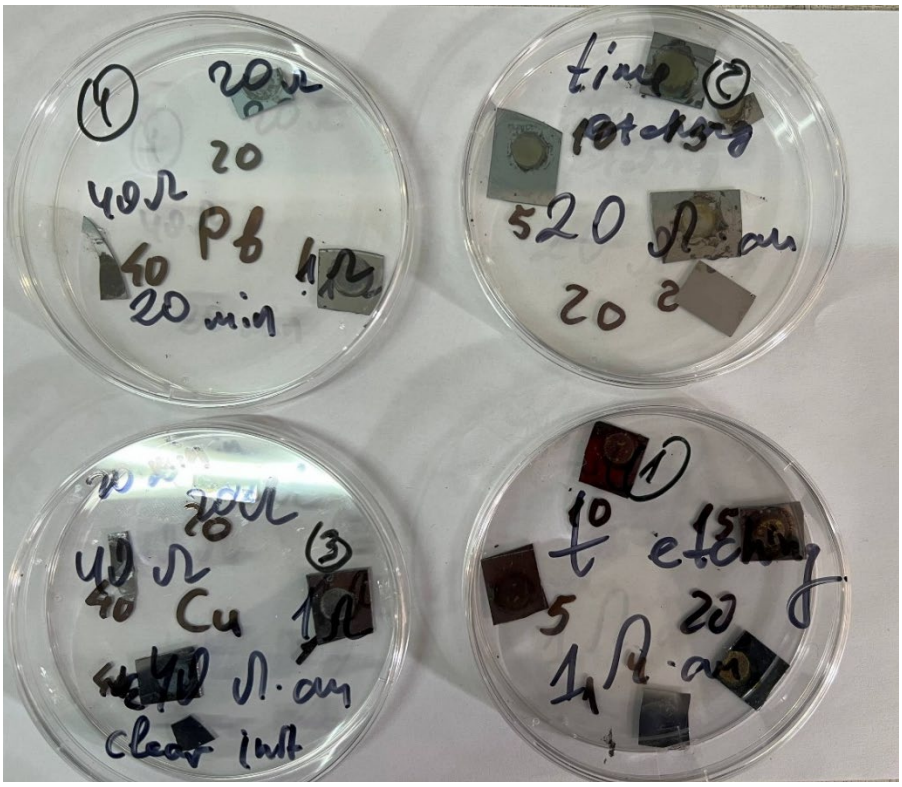


Рисунок 4.2 - Підготовані експериментальні зразки, розподілені по групах

Експериментальні зразки, виготовлені для досліджень були поділені на дві групи. Перша містить зразки з нанесеними тонкими плівками фталоціанінів PbPc. Виготовлені на пластинах пористого кремнію з опорами 1, 20 та 40 Ом, друга група містить зразки з нанесеними тонкими плівками фталоціанінів CuPc. Після проведення котролю зразків на фотолюмінісценцію для визначення якості отриманого матеріалу, для подальших досліджень відібрано пластини з часом травлення 20 хвилин. (рис 4.2)

4.2 Морфологія поверхні виготовлених зразків

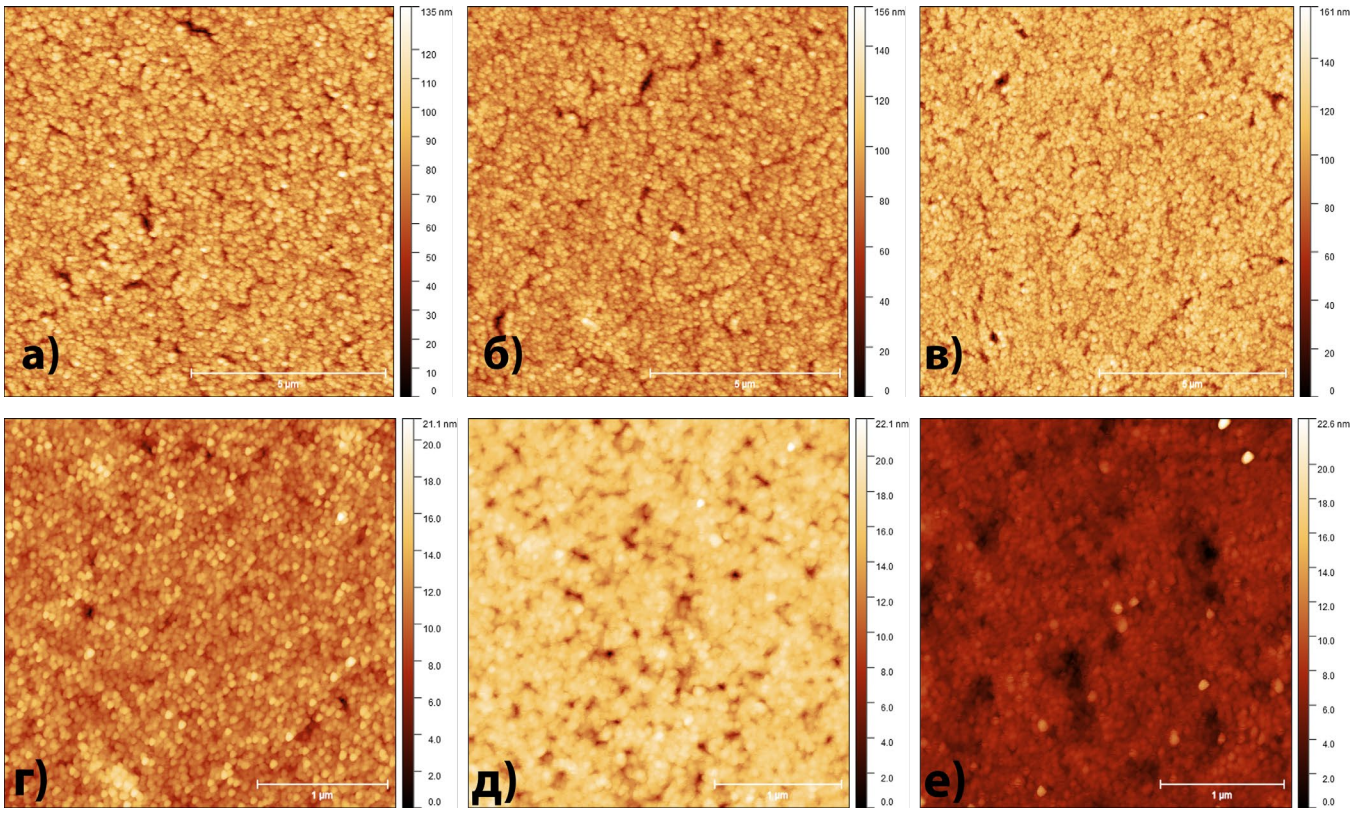


Рисунок 4.3 - АСМ фотографії поверхні експериментальних зразків пористого кремнію з питомим опором 20 Ом·см (а-в), 40 Ом·см (г-е)

В ракмках підготовки експериментальних зразків, проведено вивчення морфології поверхні підкладок з шарами порсистого кремнію. Для порівняння були відібрані зразки з питомими опорами 20 та 40 Ом·см (рис. 4.3). АСМ виконано по периметру зони реакції в трьох точках. Проведення мікроскопії центральної частини зразків унеможливлюється перепадом висот > 3 мкм.

Поверхня зразка 1, сформованого на підкладці з питомим опором 20 Ом·см характеризується добре розвиненим і неоднорідним рельєфом, на якому спостерігається щільно сформована зернисто-глобулярна поверхня з численними локальними западинами та каналоподібними темними ділянками. За даними АСМ, не зважаючи на інтерференцію, у всіх трьох різних контрольних точках отримано майже ідентичні значення шорсткості у діапазоні 13 – 14 нм (Середня шорсткість 12.7 нм у точці 1, 13 нм у точці 2, 14 нм у точці 3) (рис. 4.3 а-в). Рівномірний

розподіл шорсткості вказує на добре відтворюваний мікрорельєф у межах дослідженої периферійної ділянки.

Поверхня другого зразка, сформованого на підкладці з питомим опором 40 Ом·см характеризується значно більш рівною та морфологічно однорідною поверхнею порівняно із першим, що можна пояснити її меншою сприятливістю до методу травлення, використаного у цій роботі через вищий питомий опір. Шорсткість даного зразка на порядок менша, при цьому, як і в першому зразку, значення шорсткості для усіх контрольних точок знаходяться у ближчому діапазоні 1.3 – 1.7 нм (Середня шорсткість 1.7 нм у точці 1, 1.7 нм у точці 2, 1.3 нм у точці 3) (рис. 4.3 г-е), вказуючи на малу амплітуду рельєфу. Отримані дані також говорять про добру відтворюваність рельєфу та відносно однорідний характер сформованого пористого шару.

4.3 Апаратура та методологія експерименту

Вольт-фарадне профілювання належить до електрофізичних методів, які дають змогу простежити просторовий перерозподіл заряду в багатошаровій напівпровідниковій системі за зміни зовнішнього поля. У випадку гібридних гетероструктур на основі пористого кремнію та фталоціанінів металів, зокрема фталоціаніну міді й фталоціаніну свинцю, інформативність цього підходу зумовлена поєднанням у межах одного об’єкта кількох середовищ із відмінною природою провідності, різною густиною локалізованих станів, неоднаковими діелектричними параметрами та розвиненою морфологією поверхні. Фізична основа C-V-вимірювань пов’язана з одночасною дією двох електричних збурень. Постійне зміщення задає робочу точку і керує шириною збідненого шару, при цьому малий гармонічний сигнал дає змогу зареєструвати диференціальну відповідь структури. В ідеалізованому наближенні бар’єрної ємності за площі активного контакту S, діелектричної проникності $\varepsilon\varepsilon_0$ та ширини області просторового заряду W виконується співвідношення $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/w$. Розширення збідненого шару зі зростанням зворотного зміщення супроводжується спаданням

ємності. Аналіз залежностей C(V), $1/C^2(V)$, G(V) і N(w) дає можливість оцінки характеристик бар’єрного переходу в багатошаровій гібридній системі. Стосовно досліджуваних структур це відкриває можливість простежити, наскільки глибоко електричне поле проникає крізь шари фталоціаніну та пористого кремнію у напрямку монокристалічної підкладки.

Вимірювання ємності та діелектричних втрат з використанням аналогової апаратури спиралося на мостові схеми змінного струму, де невідому комплексну імпедансну гілку порівнювали з набором еталонних резистивних і реактивних елементів. Модель подібного мосту містить чотири плеча, на одну діагональ яких подається гармонічна напруга, а з другої знімається сигнал розбалансу. У стані рівноваги напруга на індикаторній діагоналі прямує до нуля, після чого співвідношення між комплексними опорами протилежних плечей дає змогу обчислити невідомий параметр за відомими еталонними значеннями. Перевага цього підходу полягала у високій точності завдяки тому, що вимірювальна процедура ґрунтувалася на нульовому методі, де нестабільність джерела та індивідуальні властивості індикатора проявлялися значно слабше. Разом із тим мостові схеми в аналоговому виконанні вимагали ручного або напівавтоматичного балансування, працювали відносно повільно і важко поєднувалися з широким варіюванням напруги зміщення, частоти та режимів реєстрації. У фізиці напівпровідників це обмежувало швидкість дослідження нелінійних структур, особливо тоді, коли потрібно було отримувати серії C-V-кривих за різних електричних умов. Логіка порівняння імпедансів при переході до цифрових інструментів залишилася незмінною, проте врівноваження, фазовий аналіз, перетворення сигналів і розрахунок параметрів були перенесені в електронно керований, швидкодійний режим.

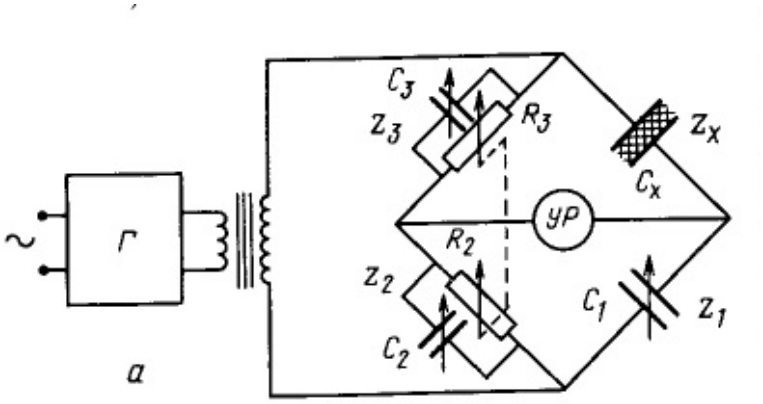


Рисунок 4.4 - Схема мосту змінного струму типу Шерінга (TR-9701)

Тривалий час для вимірювань використовували міст Шерінга (рис. 4.3). У його класичній конфігурації одне плече містить невідомий ємнісний об’єкт із втратами, інше заповнюється еталонним маловтратним конденсатором, ще два плеча формуються резистивними або змішаними RC-ланками. Умови рівноваги дають окремий доступ до ємнісної і активної складових, завдяки чому визначають або еквівалентний послідовний опір, або величину tanδ. Для діелектричних і напівпровідникових структур такий спосіб подання був зручним, оскільки реальний об’єкт майже ніколи не поводиться як ідеальний конденсатор. У напівпровідникових бар’єрних системах ємність нерозривно пов’язана з провідністю втрат, а видима реактивна відповідь нерідко залежить від поверхневих станів, повільної перезарядки інтерфейсів і неоднорідності матеріалу. Пористий кремній особливо чутливий до цього через розвинену поверхню, а шари фталоціанінів додають власну частотну дисперсію, яка зумовлена локалізованими зарядовими станами та специфікою молекулярної упаковки.

Сучасні прилади поєднують весь комплекс вимірювань в єдиному програмно керованому циклі. Нульовий принцип мостового врівноваження зберігається, однак його реалізація вже не потребує ручного підбору плечей і безпосереднього спостереження за розбалансом. Автоматизація дала змогу швидко переходити між різними частотами, амплітудами, режимами відображення і напругою зміщення, що особливо суттєво під час дослідження напівпровідникових структур із

нелінійною C-V-відповіддю. Ще одна відмінність цифрових систем полягає у використанні чотиритермічного підключення, за якого струмові й потенціальні канали розділені. Така конфігурація пригнічує вплив опору підвідних провідників і контактів, що в області малих ємностей та підвищених частот істотно покращує достовірність результату. Для гібридних porSi-фталоціанінових зразків це має безпосереднє значення, оскільки у вимірювальному колі одночасно присутні бар'єрна ємність, високий послідовний опір органічного шару, контактні втрати та паразитний фон оснастки. У цифровому приладі всі ці чинники можна контролювати гнучкіше, а обчислення переносити в реальний час на рівень еквівалентних схем і похідних електрофізичних параметрів.

У даній роботі дослідження проводились за допомогою прецизійного цифрового LCR-метра Rohde & Schwarz LCX200 (рис. 4.3), який належить до цифрових LCR-метрів, призначених для вимірювання комплексного імпедансу та автоматичного перерахунку імпедансу у параметри еквівалентних схем елемента або структури. Прилад працює в базовому частотному діапазоні від постійного струму від 4 Гц до 500 кГц, для моделі LCX200 верхня межа може бути розширена до 1 МГц або 10 МГц. Базова похибка вимірювань імпедансу становить ±0,05 % з фазовою похибкою ±0,03°. Також, забезпечено широкий набір параметрів для проведення вимірювань, серед яких ємність у паралельному й послідовному поданні, провідність, добротність, тангенс втрат, опір, реактивна складова, модуль імпедансу, адмітанс і фазовий кут.

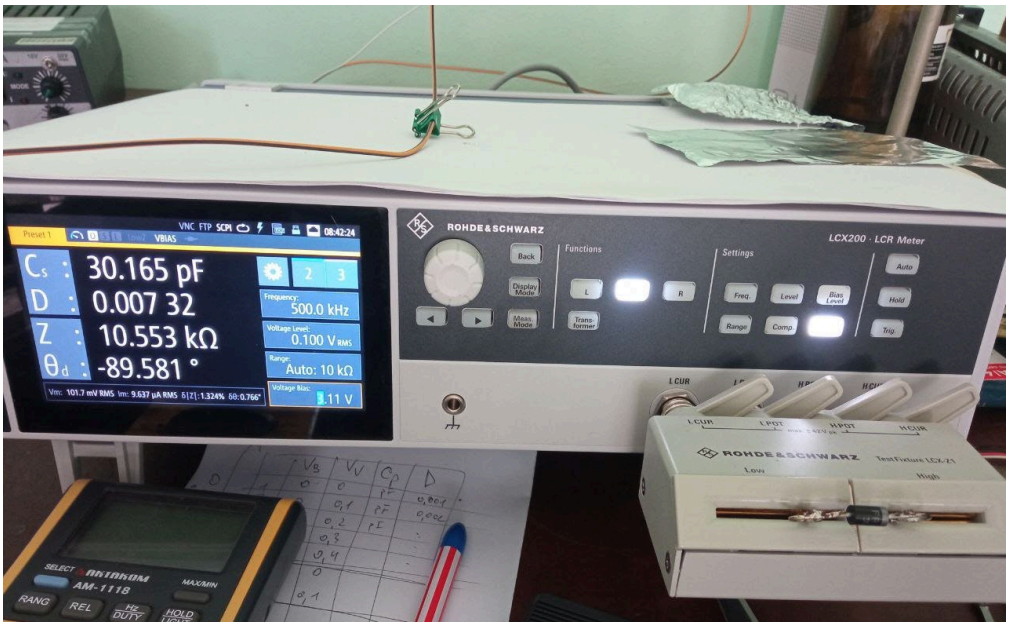


Рисунок 4.5 - LCR-метр Rohde&Schwarz LCX200

Принцип роботи LCX200 ґрунтується на автобалансному мостовому методі, в основі якого лежить міст Кельвіна. Його суть полягає в тому, що на досліджуваний об’єкт подається гармонічний тестовий сигнал із заданою частотою та амплітудою, після чого окремо визначаються напруга на зразку, струм через зразок і фазовий зсув між цими величинами. Комплексне відношення напруги до струму задає імпеданс (Z), з якого програмно обчислюються необхідні параметри. Для вимірювань використовується чотириклемна схема підключення, яка відокремлює ланцюг подачі струму від ланцюга вимірювання потенціалу й зменшує внесок опору дротів, контактних переходів і паразитних елементів комутації. У загальному описі автобалансного моста високострумовий вивід формує тестовий сигнал, високопотенціальний і низькопотенціальний канали реєструють напругу, а низькострумовий канал перетворює струм через зразок на вимірюваний сигнал. У конструкції LCX200 цей принцип реалізовано через чотири фронтальні BNC-входи H CUR, H POT, L POT і L CUR, де L CUR працює як сигнальний вихід для послідовних вимірювань, L POT приймає потенціальний сигнал, H CUR використовується для струмового каналу, H POT бере участь у паралельних вимірюваннях і роботі мостової частини. На передній панелі приладу розміщено сенсорний TFT-дисплей, блок навігації, функціональні клавіші,

керування режимами вимірювання, кнопку запуску й USB-host для збереження результатів. З тильного боку винесено мережевий інтерфейс LAN, USB B для зв’язку з комп’ютером, вхід зовнішнього зміщення, цифровий I/O, тригерний вхід, клему заземлення та, за наявності опції, інтерфейс GPIB. При ввімкненні прилад запускає вбудовану операційну систему й власне вимірювальне програмне середовище, при коректному вимкненні зберігає поточну конфігурацію, що спрощує відтворення серій однакових експериментів. Структурно LCX200 поєднує генератор тестового AC-сигналу, вимірювальний мостовий тракт, вузол подачі DC-зміщення, обчислювальний модуль для перерахунку комплексного імпедансу в обрані еквівалентні параметри, та графічний інтерфейс для спостереження в реальному часі та блок реєстрації даних. Амплітуда тестової напруги в моделі LCX200 становить 10 мВ … 10 В у частотному діапазоні до 1 МГц, зі зростанням частоти доступний діапазон зменшується. Прилад має внутрішнє DC-зміщення до 10 В, підтримує зовнішнє зміщення до 40 В через опцію K108, а також дає можливість реєструвати значення з частотою до 10 вибірок за секунду, зберігати їх на USB-носій або передавати на ПК через USB чи LAN.

4.4 Калібрування апаратури для проведення вимірювань

Після налагодження тракту виконується верифікація налаштувань на еталонних діодах. На цьому етапі перевіряють на відтворення очікувану спадну ємність при зростанні зворотного зміщення, лінійність ділянки в координатах $1/C^2(V)$, та відповідність нахилу кривої типовому профілю домішки для кремнієвого переходу. Якщо еталон демонструє аномальний зсув по ємності, надмірний розкид точок або нестійкий фазовий відгук, серію корекцій повторюють і перевіряють вузол контакту.

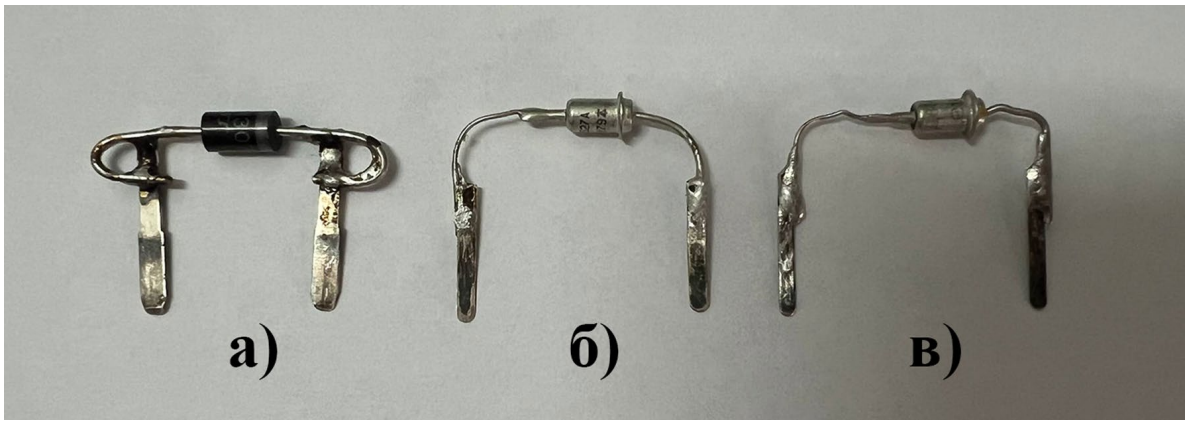


Рисунок 4.6 - Еталонні кремнієві діоди для калібрування LCR-метра.
а) FR-307, б) КС527А, в) D814d

Для калібрування приладу були використані три типи кремнієвих діодів, представлені моделями FR-307, КС527А та D814d (рис. 4.5), та проведено їх вольт-фарадне профілювання. Результати результати оброблено як залежність Nd(w) та представлено на рис. 4.6-4.8.

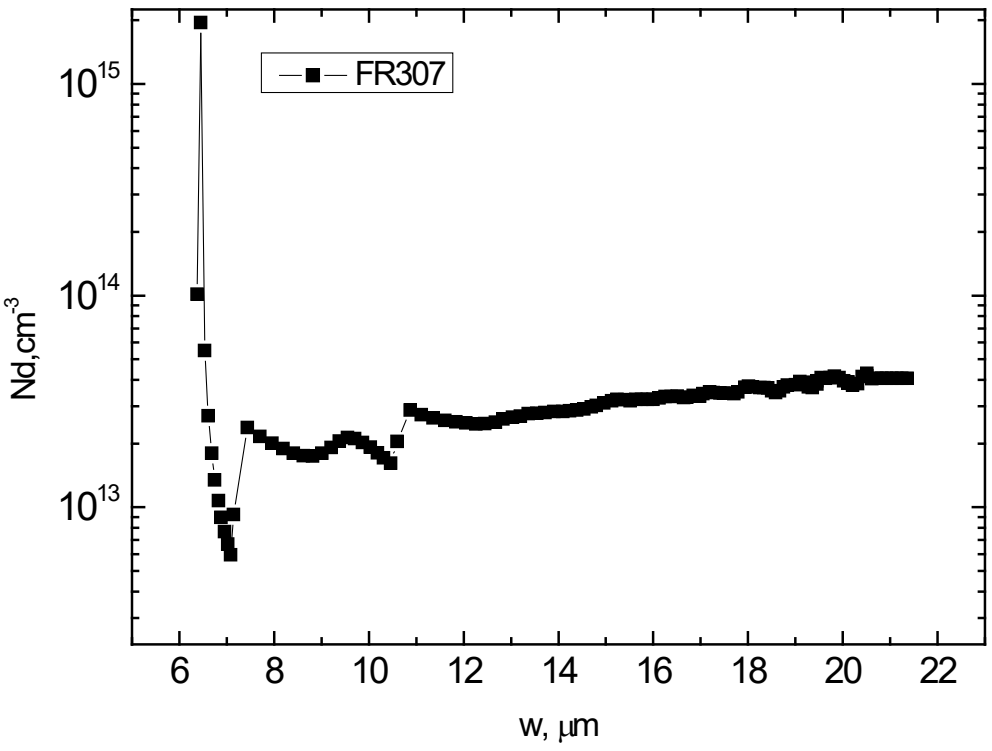


Рисунок 4.7 - Профіль Nd(w) діода FR307

FR-307 належить до швидких випрямних діодів, розрахованих на середній прямий струм 3 А та максимальну зворотну напругу 1000 В. Діод виконаний у пластиковому корпусі DO-201AD. Час зворотного відновлення становить до 500 нс, типова бар’єрна ємність близько 55–60 пФ при 1 МГц та зворотне зміщення 4 В. У конструктивному відношенні це високовольтний випрямний прилад із відносно слабколегованою базовою областю, що прямо пов’язано з потребою витримувати великі зворотні напруги. За результатами вольт-фарадного профілювання FR-307 продемонстрував найглибше проникнення фронту збіднення серед трьох досліджених діодів. На наданому профілі область аналізу простягається приблизно від 6 до 20 мкм, ефективна концентрація домішки після початкового приповерхневого піка перебуває переважно на рівні близько 10^{13}–10^{14} $см^{-3}$, що характерно для високовольтного випрямного переходу, в якому просторовий заряд розширюється на велику глибину і профіль є порівняно розтягнутим у координаті w. Початковий вузький максимум біля межі свідчить про приповерхневу неоднорідність або ефект підвищеної чутливості методу на малій глибині. Основна частина кривої описує малолеговану область, придатну для калібрування тракту в режимі вимірювання низьких ємностей.

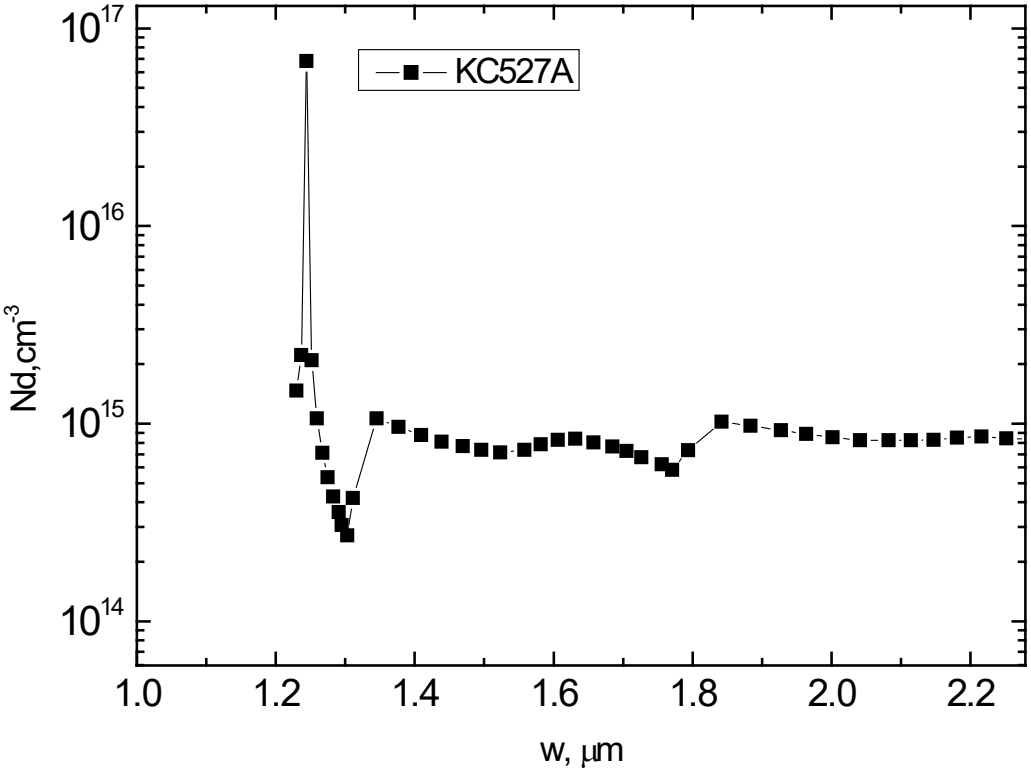


Рисунок 4.8 - Профіль Nd(w) діода КС527А

КС527А, на відміну від FR-307, є кремнієвим планарним стабілітроном середньої потужності, призначеним для стабілізації номінальної напруги 27 В. Виконаний у металоскляному корпусі. Робочий діапазон струмів стабілізації становить 1–30 мА, максимально допустима потужність - 1 Вт та диференціальний опір близько 200 Ом при 1 мА. КС527А - стабілітрон з напругою пробою, що належить до області, де механізм лавинного пробою має істотну роль. Для такого режиму типовими є менші концентрації домішки, ніж у низьковольтних стабілітронів, і ширша збіднена область. На експериментальній залежності видно, що робоча глибина профілювання лежить орієнтовно в інтервалі 1,2–2,3 мкм, після початкового максимуму концентрація виходить на відносно стабільний рівень порядку 10^{15} $см^{-3}$. Перехід у КС527А є помітно компактнішим, ніж у FR-307, проте значно менш концентрованим, ніж у D814d. Саме така позиція робить цей діод зручним проміжним еталоном під час калібрування, оскільки він задає середній за масштабом випадок, коли збіднений шар уже не є настільки глибоким, як у

високовольтного випрямляча, але ще не переходить у надмірно тонку приповерхневу область, властиву більш сильнолегованим стабілітронам.

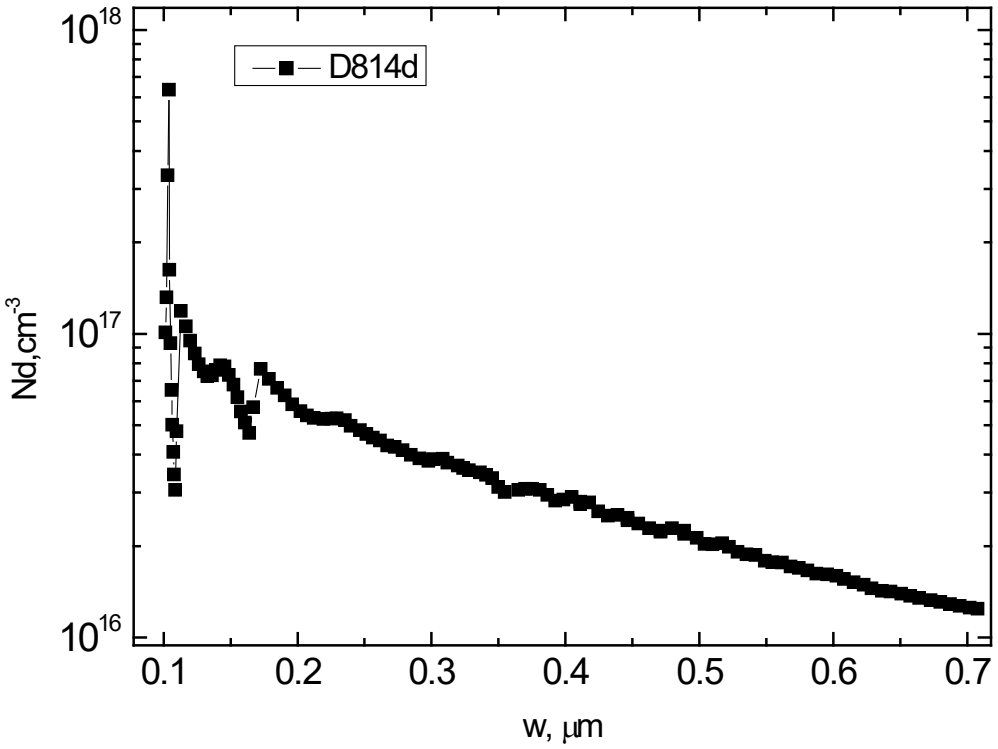


Рисунок 4.9 - Профіль Nd(w) діода КС527А

D814d є кремнієвим сплавним стабілітроном середньої потужності з напругою стабілізації 11,5–14 В при струмі 5 мА. Для нього вказують металоскляний корпус, максимальну розсіювану потужність 340 мВт при 35 °C, допустимий струм стабілізації до 24 мА та диференціальний опір близько 18 Ом при 5 мА. Порівняно з КС527А це прилад із нижчою напругою пробою, вищим рівнем легування переходу та меншою шириною області просторового заряду. Додатково на його електричну будову впливає сплавна технологія виготовлення, яка часто формує не ідеально різку, а градієнтну зміну концентрації домішки в приповерхневій зоні. D814d на профілях виявився найщільніше легованим зразком. Зміна концентрації відбувається приблизно від $8\cdot10^{16}$ до $1\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, тоді як глибина профілювання залишається малою і не перевищує близько 0,7 мкм. На відміну від FR-307, де основний інтерес становить протяжна низьколегована база, для D814d

визначальною є вузька приповерхнева область з високою концентрацією носіїв. Водночас спад Nd із глибиною має плавний характер.

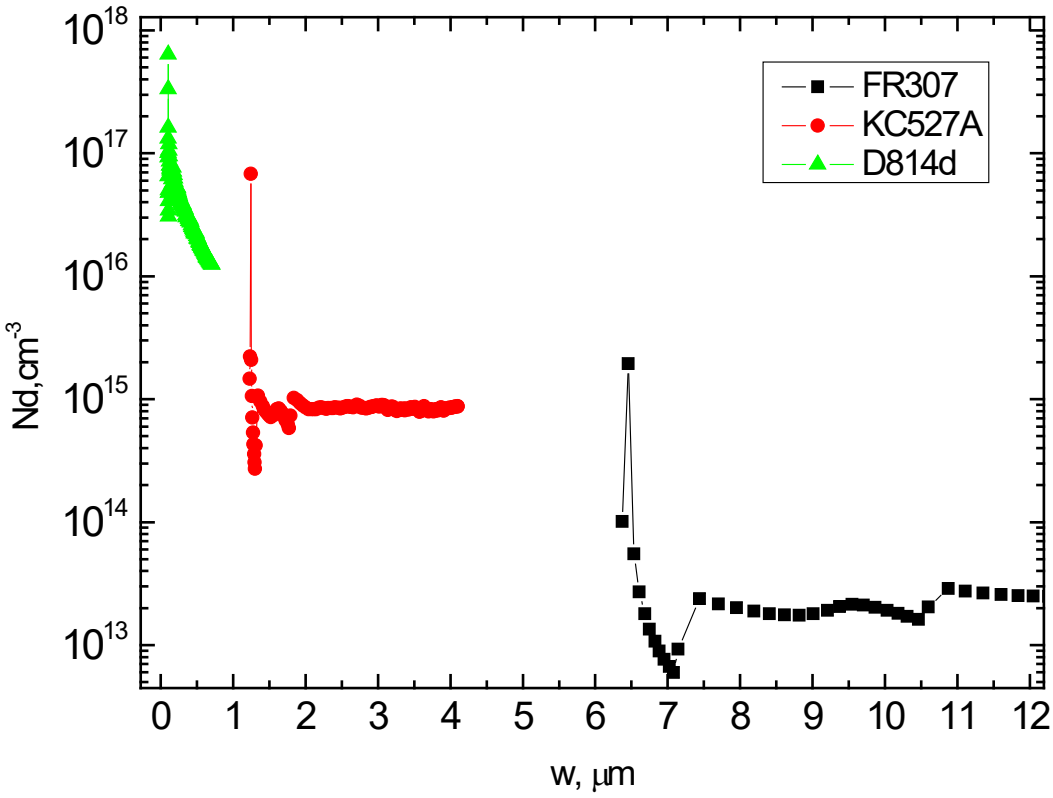


Рисунок 4.10 - Порівняльна характеристика профілів Nd(w) еталонних діодів

Порівняння трьох діодів на рис. 4.8 показує чітку ієрархію, яка добре відображає їх функціональне призначення. FR-307 характеризується найменшою ефективною концентрацією домішки та найбільшою глибиною розширення збідненого шару, що відповідає архітектурі високовольтного швидкого випрямляча. КС527А займає середню позицію як планарний стабілітрон на 27 В з помірною глибиною профілювання та концентраціями порядку 10^{15} см$^{-3}$. D814d демонструє найбільший рівень легування й найменшу характерну глибину, що є типовим для низьковольтного стабілітрона середньої потужності.

Після проведення калібрування, верхній контакт досліджуваної структури під’єднують до високопотенційного плеча, нижній омічний контакт до низькопотенційного, схему замикання обирають у відповідності до прикладеного

зміщення режиму розширення області просторового заряду в кремнієвій частині структури. З досліджуваних структур знімається тільки робоче зворотне зміщення, оскільки у прямому напрямку зростає провідність і ємнісне вимірювання втрачає інформативність. Під час серії sweep-вимірювань напругу зміщення змінюють покроково, для кожної точки реєструють ємність, тангенс втрат, фазовий кут, та прикладене зміщення.

4.5 Вольт-фарадне профілювання зразків

Вольт-фарадне профілювання досліджуваних зразків проводили на вертикальній структурі Au/In/Al/MePc/porSi/bulk-Si/Al/In. Після механічного підключення, були сформовані конфігурації вимірювань, та задано типи параметрів вимірювання - (Cp)-(D) та (Z)-(Θ), виставлено мінімальну тестову частоту, та амплітуду AC-сигналу (bias), швидкість і діапазон вимірювання. У напівпровідникових C–V-дослідженнях робоча частота зазвичай лежить у межах від десятків кілогерц до сотень кілогерц або 1 МГц, у даній роботі використано частоту 500 кГц. Обрано рівні тестового сигналу порядку 20–30 мВ, криві знято у режимі «sweep» зі зміною зміщення.

4.5.1 Гетероструктури Por-Si/PbPc

Залежності ємності від прикладеної напруги C(V)

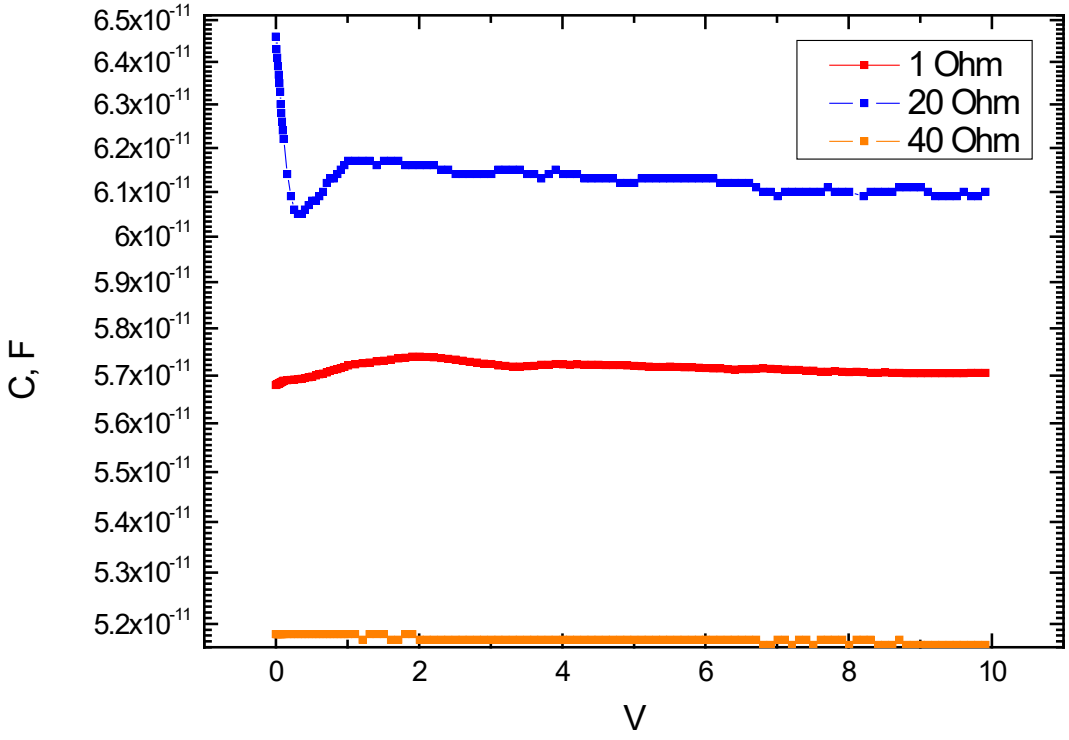


Рисунок 4.11 - Залежність ємності структури від прикладеної напруги C(V) гетероструктур Por-Si/PbPc

Вольт-фарадні залежності для гетероструктур Por-Si/PbPc, сформованих на підкладках КДБ (100) з питомим опором 1, 20 і 40 Ом·см, демонструють виразне розділення кривих за абсолютним рівнем ємності вже в початковій точці сканування. Найбільші значення ємності (C) в усьому інтервалі напруги зафіксовано для зразка, виготовленого на підкладці 20 Ом·см. У діапазоні від 0 до 10 В його ємність утримується поблизу рівня $(6.10–6.45)\cdot10^{-11}$ Ф, причому на початку кривої спостерігається різкий спад від максимального значення до локального мінімуму, після чого залежність переходить у квазіплато з дуже повільною зміною. Зразок на підкладці 1 Ом·см займає проміжне положення і характеризується значеннями ємності близько $(5.68–5.74)\cdot10^{-11}$ Ф. Для нього на

малих зміщеннях наявне слабке зростання ємності з подальшим вирівнюванням кривої. Найменшу ємність має структура на підкладці 40 Ом·см, для якої залежність практично горизонтальна і зосереджена біля рівня $(5.17–5.18)\cdot10^{-11}$ Ф. У межах розглянутого інтервалу напруги жодна з трьох кривих не демонструє класичного різкого монотонного спаду ємності, який зазвичай очікується для ідеалізованого однорідного переходу зі збільшенням зворотного зміщення. Поведінка системи вказує на участь сукупності інших факторів у формуванні вимірюваної ємності, серед яких, окрім збідненого шару у кремнієвій частині структури, геометрична ємність багатошарового об’єкта, внесок пористого кремнію, міжфазна ємність на межі por-Si/PbPc, а також можлива участь поверхневих станів і локалізованих пасток. З цієї причини залежність C(V) набуває згладженого характеру і не переходить у режим різко вираженої перебудови при підвищенні зміщення.

Найбільш інформативною з посеред інших є крива для підкладки 20 Ом·см. У нульовій околі напруги вона стартує з максимального серед досліджених зразків значення. Ємність даного зразка швидко знижується (до $6.05\cdot10^{-11}$ Ф), і надалі частково відновлюється до рівня близько $6.15\cdot10^{-11}$ Ф. Після цього, протягом усього діапазону зміщення, залежність переходить у майже стаціонарну область із невеликими флуктуаціями. Існування короткої перехідної ділянки на малих зміщеннях, у межах якої система виявляє підвищену чутливість до прикладеного поля, пов’язано з перерозподілом заряду в приповерхневій області пористого кремнію або з перебудовою потенціального профілю на межі з шаром PbPc. Після завершення початкової релаксації істотних змін уже не простежується, тому за напруг вище приблизно 0.5–1 В ємнісний стан структури можна вважати відносно стабілізованим. У структурі на підкладці з питомим опором 1 Ом·см різко виражений стартовий максимум відсутній, зміна ємності має значно м’якший характер. У початковій частині фіксується плавне зростання до невеликого локального максимуму в діапазоні близько 1–2 В, після чого крива повільно спадає і виходить на майже горизонтальну ділянку з дуже слабким негативним нахилом.

У випадку більш низькоомної підкладки прикладене зміщення модифікує ємнісний відгук менш контрастно, ніж у структурі на 20 Ом·см, одним із можливих пояснень чого є менша ширина області просторового заряду в сильніше легованому кремнії, через що внесок напівпровідникової складової в сумарну ємність стає менш помітним на тлі відносно сталої міжфазної та геометричної компонент. Унаслідок цього залежність набуває більш згладженого вигляду й не містить помітних структурних перебудов. Зразок на підкладці 40 Ом·см продемонстрував найбільш інертну поведінку порівняно з іншими зразками цього набору. Його крива проходить майже паралельно осі напруги і характеризується мінімальним розкидом значень у всьому діапазоні зміщень. За вибраної частоти та амплітуди тестового сигналу зовнішнє поле практично не спричиняє відчутній перебудові ефективної ємності даного зразка. Загальний імпеданс даного зразка визначається переважно сталою частиною багатошарової системи, причому зміна ширини збідненого шару в кремнії є недостатньою для суттєвої модуляції сумарної ємності. Не виключено також посилення внеску розподіленого опору пористої матриці або міжфазного шару, через що вольт-фарадний відгук структури частково маскується.

Залежності Мотта-Шоткі $1/C^2(V)$

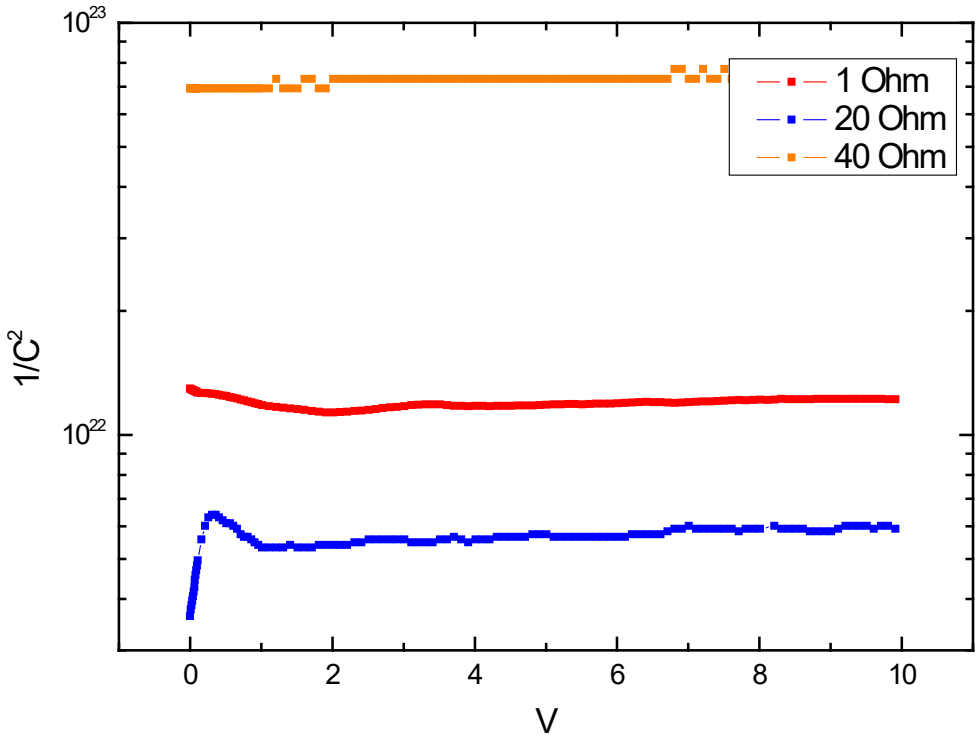


Рисунок 4.12 - Залежності Мотта-Шоткі гетероструктур Por-Si/PbPc

Залежності $1/C^2(V)$ для розглянутих гетероструктур зберігають той самий порядок розташування кривих, який спостерігався на первинних графіках C(V), однак у цих координатах відмінності між зразками проявляються виразніше. Найменші значення $1/C^2$ відповідають структурі на підкладці 20 Ом·см, проміжне положення займає зразок 1 Ом·см, найвищий рівень у всьому діапазоні зміщень відповідає структурі на 40 Ом·см. Оскільки величина $1/C^2$ обернено пов'язана з ємністю, послідовність підтверджує, що зразок 20 Ом·см має найбільший ємнісний відгук, 40 Ом·см характеризується найменшою сумарною ємністю. Крива для підкладки 20 Ом·см демонструє найвиразнішу початкову перебудову. В області малих напруг спостерігається швидке зростання $1/C^2$ від стартового значення до локального максимуму, після чого залежність переходить у відносно стабільний режим із невеликим позитивним нахилом. Цей зразок найсильніше реагує на прикладене поле на початковій ділянці сканування, але після завершення короткого

перехідного процесу входить у режим повільної зміни ефективного ємнісного стану. Для структури на 1 Ом·см характерна значно більш згладжена залежність. На початку кривої фіксується незначне зниження $1/C^2$, яке формує широкий мінімум у діапазоні приблизно 1–2 В, далі простежується дуже повільне зростання, відповідаючи слабкій, але стійкій перебудові ємності зі зміщенням. У сильніше легованій підкладці зміна ширини області просторового заряду не дає різкого внеску в сумарний відгук, тому крива не містить чітко виокремлених лінійних фрагментів. Зразок на 40 Ом·см демонструє майже горизонтальну залежність, тобто мінімальну чутливість до зміщення в межах розглянутого інтервалу. Крива лежить на найвищому рівні й практично не змінює форми зі зростанням напруги. За умов експерименту це означає домінування сталої складової ємності багатошарового об’єкта, напругова модуляція ємності виражена дуже слабо. В усіх залежностіях протяжні лінійні ділянки відсутні. У моделі ідеалізованого різкого переходу графік $1/C^2$ (V) мав би бути близьким до прямої, з якої можна безпосередньо визначити вбудований потенціал і концентрацію домішки. У даному випадку криві або майже горизонтальні, або містять лише слабкий нахил після короткої початкової перебудови, тому можна припустити участь сукупності внесків від пористої матриці, органічного шару PbPc, міжфазних станів та, розподіленого опору системи. У підсумку саме структура на підкладці 20 Ом·см виявляється найбільш електрично активною, оскільки має найменші значення $1/C^2$ і, відповідно, найбільшу ефективну ємність. Зразок 1 Ом·см займає проміжне положення і демонструє помірну перебудову під дією зовнішнього поля. Структура на 40 Ом·см є найменш чутливою до зміщення, що корелює з мінімальною сумарною ємністю.

Залежності провідності зразків від прикладеного зміщення G(V)

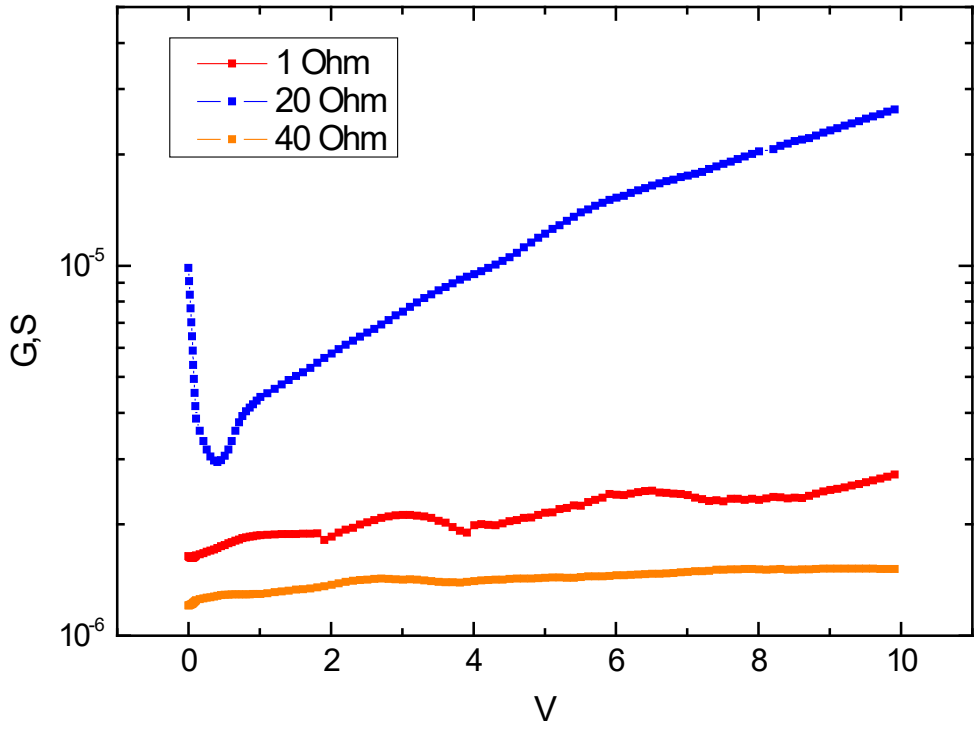


Рисунок 4.13 - Характеристики G(V) гетероструктур Por-Si/PbPc

Отримані залежності G(V) демонструють значно виразнішу диференціацію зразків, ніж графіки ємності. Якщо на кривих C(V) зміни були відносно помірними, то в координатах провідності одразу стає очевидним, що електричний транспорт у цих структурах істотно залежить від специфіки гетеропереходу між неорганічним та органічним шарами. Найбільші значення провідності в усьому інтервалі зміщень спостерігаються для зразка на підкладці 20 Ом·см. У початковій області, поблизу нульового зміщення, ця крива стартує з рівня близько 10^{-5} См, після чого швидко знижується до локального мінімуму порядку кількох 10^{-6} См. Надалі провідність починає монотонно зростати і при зміщенні близько 10 В перевищує $2 \cdot 10^{-5}$ См. Форма кривої провідності зразка дозволяє виділити два послідовні стани. На малих напругах система проходить через перехідний стан, де відбувається видима перебудова бар'єрної області. Після цього транспорт заряду стабілізується, подальше збільшення зміщення супроводжується майже безперервним зростанням

провідності. Саме цей зразок демонструє найвищу чутливість до прикладеного поля та найменший ефективний опір у межах усієї серії.

Крива для структури на 1 Ом·см має помітно нижчий абсолютний рівень провідності, ніж у зразка 20 Ом·см, однак вищий, ніж у структури 40 Ом·см. У межах усього інтервалу зміщення значення G лежать приблизно в діапазоні від $1.5 \cdot 10^{-6}$ до $2.7 \cdot 10^{-6}$ См. Залежність не є строго монотонною, оскільки містить кілька слабко виражених локальних підйомів і згладжених ділянок, проте загальна тенденція спрямована в бік поступового зростання провідності зі збільшенням напруги. Можна припустити, що в сильніше легованій кремнієвій підкладці внесок самого пористого шару та міжфазного бар'єру частково маскує ефект від прикладеного зміщення, тому зміна провідності набуває більш приглушеного характеру.

Найменші значення провідності зафіксовано для зразка на підкладці 40 Ом·см. Його крива проходить поблизу рівня $(1.1–1.5) \cdot 10^{-6}$ См і змінюється лише незначно. На початку сканування помітне слабке підвищення, після чого залежність переходить у майже горизонтальну ділянку з дуже малим позитивним нахилом. Відповідно, у цій структурі зовнішнє зміщення не спричиняє суттєвої модуляції провідного каналу. Електричний транспорт у такій гетероструктурі є найбільш пригніченим, а провідність визначається переважно слабо змінною фоновою складовою.

Порівняння трьох залежностей дозволяє встановити порядок провідності $G_{20\,\Omega} > G_{1\,\Omega} > G_{40\,\Omega}$, який зберігається в усьому дослідженому інтервалі напруг. Отже, у системі з фталоціаніном свинцю підкладка з питомим опором 20 Ом·см створює найсприятливіші умови для переносу заряду. Для ідеально простого контакту можна було б очікувати прямішої кореляції між питомим опором підкладки та сумарною провідністю структури. Проте максимум реалізується не для найпровіднішої підкладки 1 Ом·см, а для проміжного варіанта 20 Ом·см, що також вказує на участь бар'єрних характеристик гетеропереходу у формуванні

провідності. Імовірно, для підкладки 20 Ом·см сукупність факторів забезпечує мінімальний ефективний бар'єр для переносу носіїв. Виразний мінімум, який спостерігається на початковій ділянці кривої для підкладки 20 Ом·см, можна пов'язати із початковою релаксацією поверхневого заряду, зміною заповнення пасток або переходом від одного домінуючого механізму переносу до іншого.

4.5.2 Гетероструктури Por-Si/CuPc

Залежності ємності від прикладеної напруги C(V)

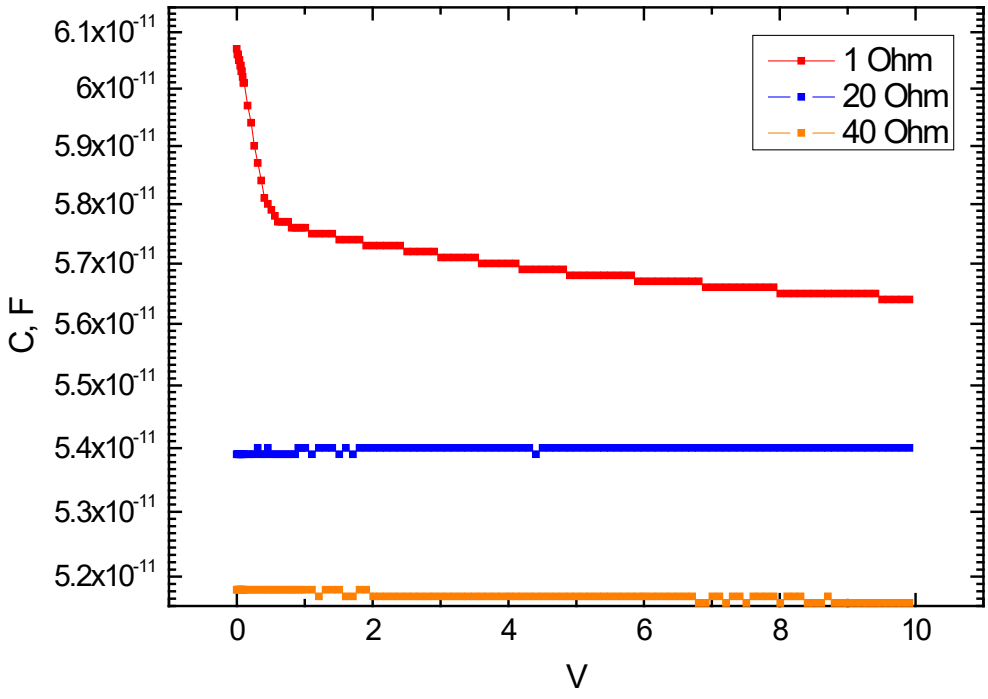


Рисунок 4.14 - Залежність ємності структури від прикладеної напруги C(V) гетероструктур Por-Si/CuPc

Залежності C(V) для гетероструктур Por-Si/CuPc суттєво відрізняються від поведінки серії з PbPc. Основна особливість цього набору полягає в тому, що найбільший ємнісний відгук спостерігається для зразка на підкладці 1 Ом·см, тоді як криві для підкладок 20 Ом·см і 40 Ом·см розташовані нижче та значно більше наближаються до горизонтальних ліній. Структура на підкладці 1 Ом·см

характеризується найвищими значеннями ємності в усьому дослідженому інтервалі зміщень. У початковій точці крива стартує поблизу $(6.06–6.08)\cdot10^{-11}$ Ф, після чого в області малих напруг відбувається різке зниження до рівня близько $5.77\cdot10^{-11}$ Ф. Далі спад стає значно повільнішим, і на ділянці приблизно від 1 до 10 В ємність змінюється вже поступово, досягаючи наприкінці інтервалу значень порядку $5.64\cdot10^{-11}$ Ф. Форма залежності дозволяє виділити два послідовні стани, де прикладене поле спричиняє інтенсивну перебудову ефективного ємнісного стану, з подальшим переходом системи у режим повільної релаксаційної зміни. Крива зразка на підкладці з опором 20 Ом·см лежить значно нижче і майже не виявляє напругової залежності. Значення ємності утримуються поблизу $5.39\cdot10^{-11}$ Ф, а розкид точок у всьому інтервалі зміщень є мінімальним. Реакція даної гетероструктури на зовнішнє поле за вибраної частоти вимірювання є слабкою. У такій конфігурації сумарна ємність системи, очевидно, визначається переважно сталою складовою багатошарової структури, зміна напруги майже не модулює її ефективний об’ємний або міжфазний стан. Найменшу ємність має структура на підкладці з опором 40 Ом·см. Її крива проходить поблизу $5.17\cdot10^{-11}$ Ф і також залишається практично горизонтальною. На відміну від зразка 1 Ом·см, у неї відсутня виразна початкова перебудова. Залежність має майже стаціонарний характер, в межах дослідженого діапазону зовнішнє зміщення практично не змінює сумарний ємнісний відгук. На відміну від попереднього набору зразків, зразки з плівками фталоціанінів міді мають порядок ємностей $C_{1\,\Omega} > C_{20\,\Omega} > C_{40\,\Omega}$, який зберігається в усьому інтервалі напруг і не змінюється зі збільшенням зміщення. Отже, різниця між зразками визначається загальними електрофізичними параметрами гетероструктур, пов’язаними з питомим опором кремнієвої підкладки та станом переходу por-Si/CuPc.

Найбільш інформативною в цій серії є крива для зразка на пластині з опором 1 Ом·см, оскільки вона є єдиною, що демонструє виразну перебудову ємності при зміні зміщення, з чого можна припустити, що в структурі Por-Si/CuPc/Si(1 Ом·см) внесок області просторового заряду або міжфазної ємності виявляється достатньо

відчутним, щоб змінювати сумарний відгук системи. Для підкладок 20 Ом·см і 40 Ом·см ефект майже не спостерігається, електрична поведінка в рамках вимірювання C(V) є значно інертнішою. У цілому вищезазначений зразок показує максимальну чутливість до зовнішнього поля, має найбільшу абсолютну ємність і найпомітнішу її перебудову зі зростанням зміщення. Інші зразки характеризуються нижчим рівнем ємності та майже плоскими залежностями, що вказує на переважання сталої складової сумарного імпедансу. Отже, для системи Por-Si/CuPc електрофізичний стан підкладки з найменшим питомим опором виявився найсприятливішим для формування виразного вольт-фарадного відгуку.

Залежності Мотта-Шоткі $1/C^2(V)$

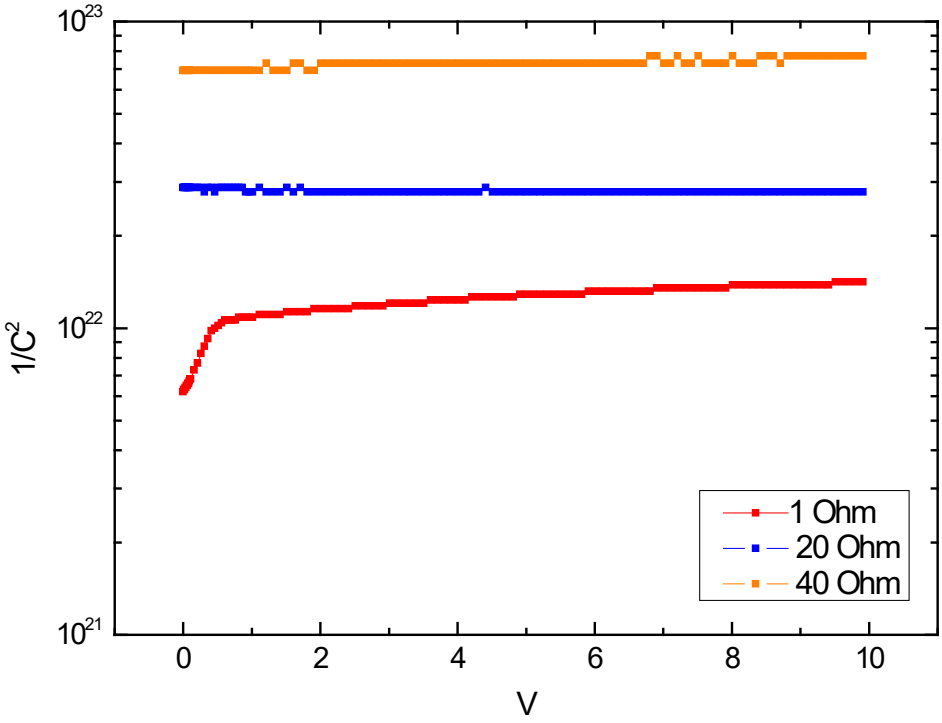


Рисунок 4.15 - Залежності Мотта-Шоткі гетероструктур Por-Si/CuPc

Залежності Мотта–Шотткі для цього набору гетероструктур добре відтворюють основні особливості, які вже спостерігалися на первинних графіках C(V). У всьому інтервалі напруг зберігається сталий порядок розташування кривих,

при якому найменші значення $1/C^2$ має зразок на підкладці 1 Ом·см, вище лежить залежність для 20 Ом·см, а найвищий рівень відповідає структурі на 40 Ом·см. Відповідно, найбільша ємність характерна для зразка 1 Ом·см, тоді як структура на 40 Ом·см має найменший сумарний ємнісний відгук. Найвиразнішу напругову перебудову також демонструє крива для підкладки 1 Ом·см. У початковій області зміщень спостерігається різкий підйом $1/C^2$, після чого залежність переходить у режим повільного зростання з дуже малим нахилом. Це означає, що на малих напругах структура проходить через найбільш активну перебудову ємнісного стану. Подальше збільшення зміщення вже не супроводжується різкою зміною параметрів, а приводить лише до поступового зменшення ємності. Залежності зразків на 20 Ом·см і 40 Ом·см мають майже горизонтальний характер. Значення $1/C^2$ змінюються дуже слабо, а нахил усього графіка близький до нуля. У цих структурах прикладене зміщення практично не модулює сумарну ємність. У межах моделі Мотта–Шотткі це означає відсутність протяжної області, у якій можна було б надійно виділити класичну лінійну залежність і безпосередньо пов’язати її нахил із концентрацією домішки. Для обох зразків відгук визначається переважно сталою складовою багатошарової системи.

Так само, як і у попередньому наборі зразків з тонкими плівками фталоціанінів свинцю, у трьох кривих спостерігається відсутність класичних лінійних ділянок, характерних для ідеального різкого переходу Шотткі або однорідного p–n-переходу. Серед усіх досліджених зразків серії Por-Si/CuPc структура на підкладці з опором 1 Ом·см є найбільш чутливою до зовнішнього електричного поля. Для неї спостерігається виражена початкова перебудова і помітне загальне зростання $1/C^2$ зі зміщенням. Зразки 20 Ом·см і 40 Ом·см поводяться значно інертніше, що свідчить про слабку напругову модуляцію їхнього ємнісного стану. Відповідно, подальший розрахунок профілю N_d (w) для останніх двох зразків, де майже горизонтальні залежності призводять до нестійких результатів при чисельному диференціюванні, представляється неінформативним.

Залежності провідності зразків від прикладеного зміщення G(V)

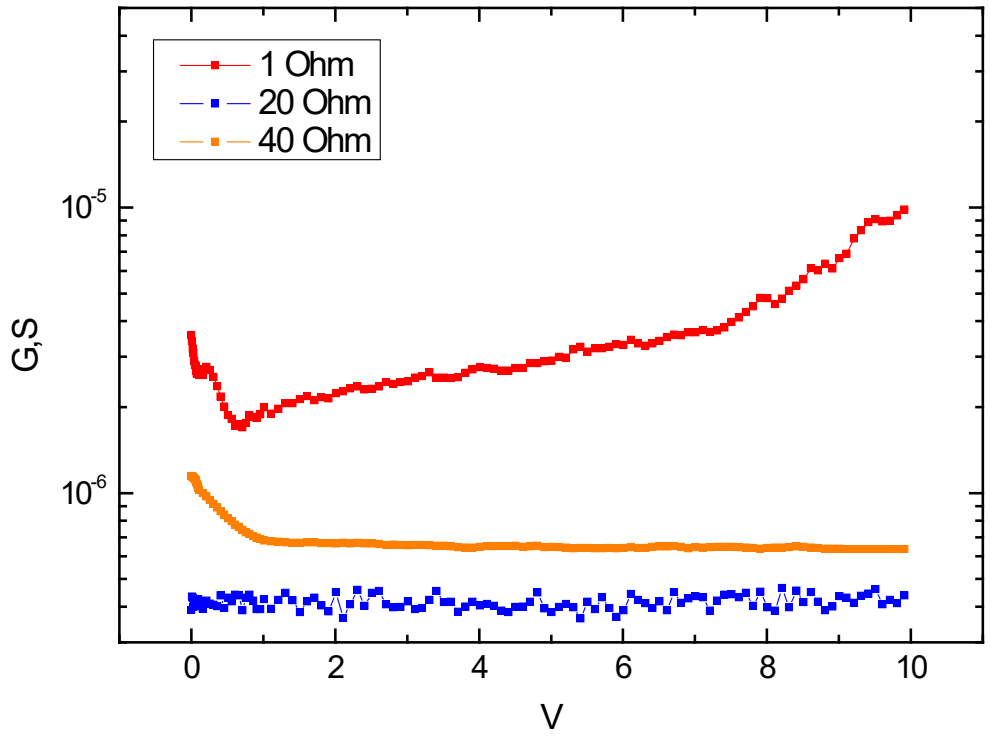


Рисунок 4.16 - Характеристики G(V) гетероструктур Por-Si/CuPc

Найвищі значення провідності G в усьому інтервалі напруг відповідають зразку на підкладці 1 Ом·см, проміжне положення займає структура на 40 Ом·см, найменшу провідність має зразок 20 Ом·см, й крива для структури Por-Si/CuPc/Si(1 Ом·см) є найбільш інформативною. У початковій області, поблизу нульового зміщення, провідність стартує з рівня ~10^{-6} См, і далі швидко зменшується до локального мінімуму, після чого переходить у режим поступового зростання. У діапазоні приблизно від 1 В до 7–8 В цей ріст є помірним, на великих напругах нахил кривої збільшується, і поблизу 10 В провідність досягає майже 10^{-5} См, що вказує на наявність початкової перехідної ділянки, після якої електроперенос активується зі збільшенням зміщення. Найімовірніше, в цій структурі зовнішнє поле змінює розподіл потенціалу в області просторового заряду, й далі знижує ефективні бар'єрні обмеження на межі між por-Si/CuPc, через що провідність наприкінці діапазону зростає особливо помітно.

Для зразка на підкладці з опором 40 Ом·см, провідність у початковій точці також спадає, але значно слабше за абсолютною величиною, ніж у випадку 1 Ом·см. Після короткої релаксаційної ділянки крива швидко виходить на майже горизонтальне плато на рівні близько $(6.5–7)\cdot10^{-7}$ С. Надалі, в усьому інтервалі до 10 В, зміни залишаються мінімальними. З цього можна зробити висновок, що структура Por-Si/CuPc (40 Ом·см) демонструє відносно стабільний, але слабко модульований провідний стан. У ній напруга вже не призводить до помітного розкриття додаткових каналів переносу, сумарна провідність визначається майже сталою складовою багатошарового об’єкта. Найменші значення (G) зафіксовано для структури на підкладці з опором 20 Ом·см. У всьому інтервалі зміщень її крива проходить поблизу рівня $\sim10^{-7}$ С і містить лише незначні флуктуації без виразної тенденції до зростання або спаду. В межах експерименту ця структура виявляється найбільш високоомною й найменш чутливою до прикладеного поля. Практично горизонтальна форма залежності означає, що провідний канал у системі або залишається заблокованим, або змінюється настільки слабо, що ефект напругової модуляції не виходить за межі малих коливань.

4.5.3 Профілі концентрації носіїв заряду за глибиною $N_d(w)$ досліджених зразків

Профіль концентрації носіїв заряду за глибиною $N_d(w)$ Por-Si/PbPc

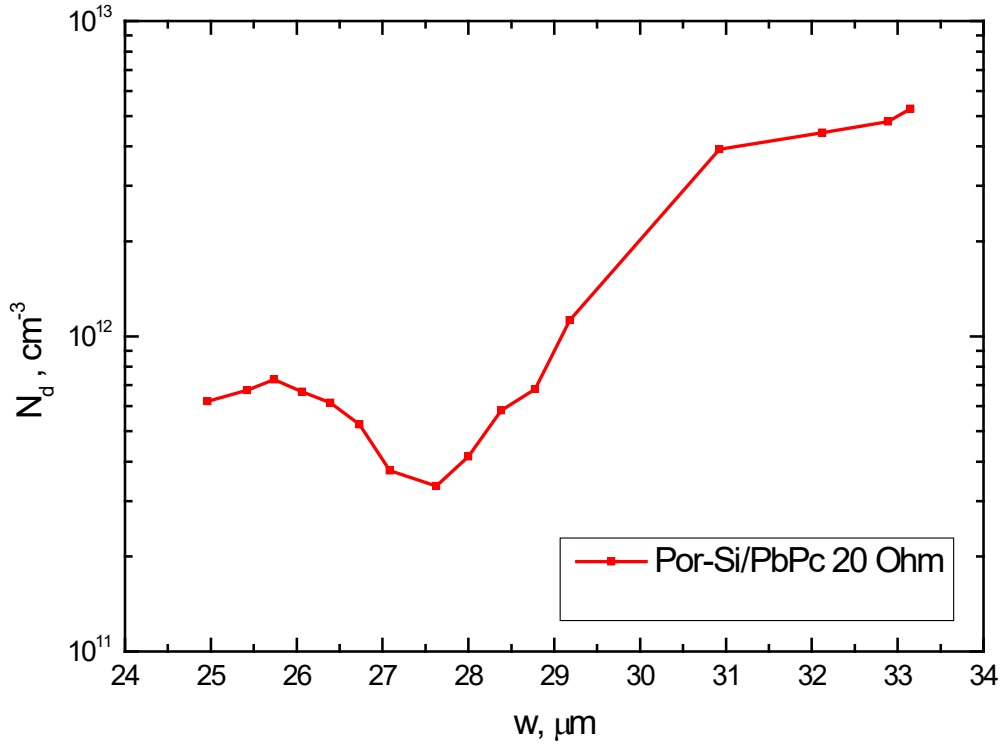


Рисунок 4.13 - Профіль концентрації носіїв заряду від глибини $N_d(w)$ гетероструктури Por-Si/PbPc на підкладці з питомим опором 20 Ом·см

Оскільки з дослідженого набору зразок гетероструктури Po-Si/PbPc на підкладці з питомим опором 20 Ом·см виявився найбільш інформативним за результатами попередніх досліджень, доцільно розглянути його профіль N_d (w). Наведений профіль відображає просторово неоднорідний розподіл ефективної концентрації електрично активних центрів у межах області, доступної для вольт-фарадного профілювання. Робочий інтервал охоплює приблизно 25–33.3 мкм, хід кривої має складний, але впорядкований характер. У початковій частині, в області близько 25.0–26.0 мкм, значення N_d зосереджені на рівні (6.3–7.5) $\cdot 10^{11}$ см$^{-3}$. Ця ділянка не є повністю пласкою, оскільки містить слабко виражений локальний максимум. Уже на цьому етапі видно, що приповерхнева зона не характеризується

однорідним електростатичним станом. Для гібридної системи такого типу це очікувано, оскільки початковий відгук формується за участю верхнього контакту, шару PbPc, пористого кремнію та міжфазної межі між ними.

У межах 26–27.8 мкм профіль переходить у спадну гілку і досягає локального мінімуму в околі $(3.5–4)\cdot10^{11}$ $см^{-3}$. Наявність даної ділянки свідчить про існування області з пониженою ефективною концентрацією носіїв або зниженою участю електрично активних центрів у формуванні ємнісного відгуку. Даний мінімум пов’язується з більш високоомною або частково компенсованою зоною, де транспорт і перерозподіл заряду відбуваються менш інтенсивно. Для досліджуваної стурктури це, можливо, відповідає фрагменту композитного шару, в якому внесок локалізованих станів і внутрішньої неоднорідності перевищує внесок вільних носіїв. Починаючи приблизно з 28 мкм, після проходження мінімуму, N_d зростає досить швидко, поблизу 29 мкм уже досягає рівня близько 10^{12} $см^{-3}$. Далі, в інтервалі 29–31 мкм, підйом стає виразнішим, концентрація збільшується до $(3.5–4)\cdot10^{12}$ $см^{-3}$, що відповідає переходу від області зниженої електричної активності до глибшого шару, де роль носіїв у формуванні просторового заряду істотно зростає. Найімовірніше, ця ділянка відображає наближення до більш провідної частини пористо-кремнієвої матриці або до зони, електрично тісніше пов’язаної з підкладкою монокристалічного кремнію.

У відрізку 31–33.3 мкм швидкість зростання зменшується, проте загальна висхідна тенденція зберігається. Значення N_d поступово піднімаються до $(5–5.3)\cdot10^{12}$ $см^{-3}$. Далі, різкі зміни нахилу відсутні, відбувається вихід профілю на більш стабільний рівень та перехід до області з вищою та просторово рівномірнішою ефективною концентрацією центрів, ніж у верхніх шарах досліджуваної структури. Форма профілю дозволяє виокремити кілька послідовних зон із різними характеристиками. Приповерхнева область має помірний рівень N_d і, судячи з форми кривої, містить неоднорідний міжфазний внесок. Далі розташована зона з вираженим мінімумом концентрації, яка може бути

інтерпретована як електрично ослаблений або компенсований прошарок. За нею слідує ділянка інтенсивного зростання, що відповідає переходу до більш активної за носіями області. Завершальний відрізок профілю характеризується відносною стабілізацією на підвищеному рівні. Даний профіль добре узгоджується зі зміною електрофізичних параметрів за глибиною через послідовну зміну функціональних областей, що очікувано при дослідженні органічно-неорганічних гетеропереходів.

Профіль концентрації носіїв заряду за глибиною $N_d(w)$ Por-Si/CuPc

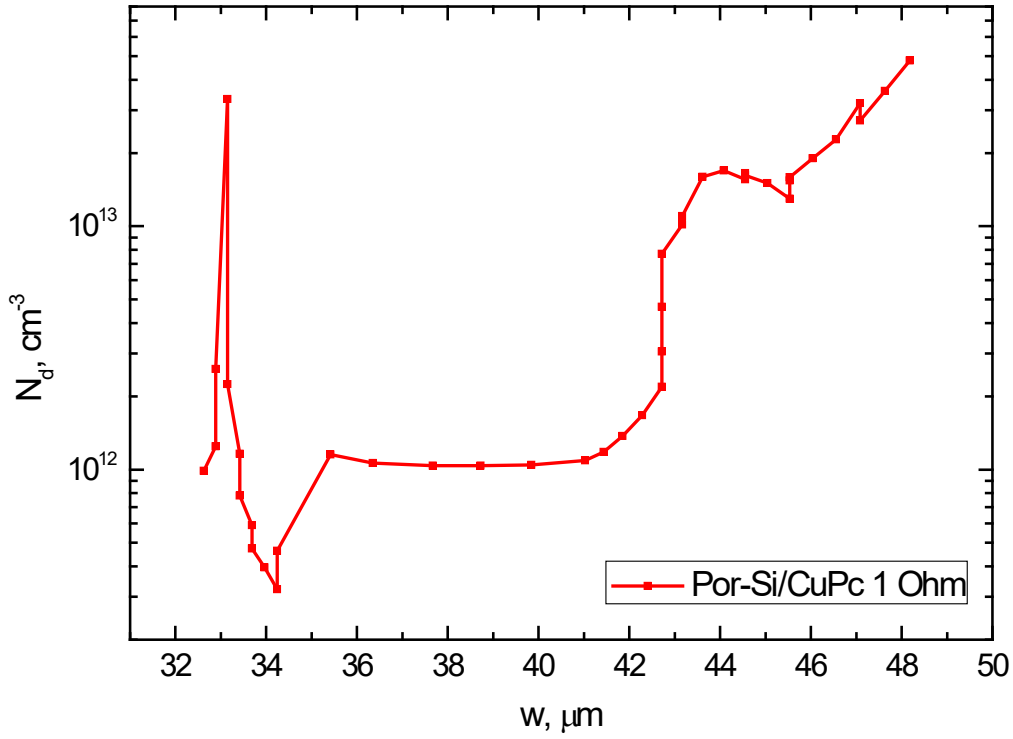


Рисунок 4.17 - Профіль концентрації носіїв заряду від глибини $N_d(w)$ гетероструктури Por-Si/CuPc на підкладці з питомим опором 1 Ом·см

Профіль концентрації носіїв заряду від глибини Por-Si/CuPc має значно складнішу форму, ніж у зразка із фталоціаніном свинцю, і відображає більш контрастну просторову неоднорідність електрофізичних параметрів по глибині. Робочий інтервал профілювання охоплює приблизно 32.8–48.5 мкм, причому в межах цього діапазону крива послідовно проходить через кілька ділянок із різним

характером зміни N_d, що вказує на багатошарову будову активної області та на суттєву відмінність електричного стану окремих фрагментів гетеросистеми.

Початковий відрізок, локалізований поблизу 32.9–33.3 мкм, характеризується різким вузьким піком N_d, де значення досягають рівня порядку 10^{13} см$^{-3}$. Дана особливість пов'язана з початковою зоною контакту між металевим електродом та шаром фталоціаніну міді, ефектом перезарядки поверхневих станів на межі поділу органіка-метал, а також можливою геометричною неоднорідністю прилягання зонда. Початкова глибина профілювання (32 мкм) зумовлена наявністю фундаментального обмеження ВФП, і пов'язана з екрануванням довжини Дебая.

Одразу після максимуму крива переходить у різко спадну гілку. В області близько 33.3–34.3 мкм значення N_d зменшуються більш ніж на порядок і досягають мінімуму на рівні приблизно $(3–5)\cdot10^{11}$ см$^{-3}$, вказуючи на приповерхневу зону з пониженою ефективною концентрацією електрично активних центрів. У фізичному сенсі це відповідає електрично ослабленому прошарку, де внесок вільних носіїв у формування просторового заряду істотно менший, ніж у сусідніх областях. Для системи з пористим кремнієм і шаром CuPc ця зона може розглядатися як частково компенсований фрагмент композитної області, в якому провідний відгук пригнічений, а локалізовані стани відіграють відчутнішу роль, ніж у більш глибоких шарах. Після проходження мінімуму профіль переходить до квазістабільної ділянки. У межах приблизно 35–41.5 мкм значення N_d концентруються поблизу 10^{12} см$^{-3}$ і змінюються незначно. Це найрівніший фрагмент залежності, який вказує на область плівки фталоціаніну міді та підкладкового шару пористого кремнію. Низькі значення N_d (w) свідчать про те, що дані шари поводяться як практично повністю збіднені (діелектричні) середовища. Мала концентрація вільних носіїв у PhcCu та високий ступінь компенсації у porSi призводять до того, що зовнішнє електричне поле практично безперешкодно проникає крізь цю зону. Протяжність даного плато (близько 7 мкм) корелює з технологічною товщиною нанесених шарів.

Починаючи приблизно з 42 мкм, спостерігається помірне підвищення N_d , після чого в околі 42.7–43.0 мкм крива переходить у різкий висхідний стрибок до рівня близько 10^{13} $см^{-3}$, що відповідає моменту, коли фронт збідненого шару досягає межі поділу між пористою матрицею та об'ємним кремнієм (bulk-Si). Даний стрибок є прямим доказом ефективного проникнення поля крізь органічну компоненту в напівпровідникову підкладку. Профіль виходить із режиму квазіплато і входить у зону швидкого наростання. В інтервалі приблизно 43–45 мкм крива зростає до рівня $(1.3–1.6)\cdot10^{13}$ $см^{-3}$, після чого поблизу 45–46 мкм спостерігається слабке зниження, що вказує на складну внутрішню будову глибших шарів, де можуть співіснувати кілька підобластей з близькими, але не тотожними електрофізичними характеристиками. Заключний відрізок, розташований у межах приблизно 46–48.5 мкм, характеризується новим підйомом профілю. Значення N_d досягають 10^{13} $см^{-3}$ і наприкінці інтервалу мають стійку висхідну тенденцію. Фронт профілювання входить у ще глибшу область із вищою ефективною електричною активністю, ніж у попередньому сегменті. Якщо розглядати профіль як послідовний перехід через шари гетероструктури, то кінцева частина графіка відповідає найбільш провідній і найбільш електрично насиченій зоні з усіх, що потрапили в діапазон профілювання, тобто досягненню основної кремнієвої підкладки. Представлений профіль підтверджує формування багатошарової гетероструктури з вираженими бар'єрними властивостями. Отримана залежність дозволяє виділити щонайменше чотири функціонально різні області. Перша відповідає вузькій приповерхневій зоні з локальним максимумом N_d в області контакту з електродом. Друга представлена високоомним композитним шаром PhcCu/porSi з мінімальними значеннями профілю. Третя охоплює квазісталу область на рівні близько 10^{12} $см^{-3}$. Четверта пов’язана з переходом до глибших шарів, де ефективна концентрація різко зростає і надалі залишається підвищеною.

4.5.4 Порівняльний аналіз отриманих результатів

Отримані результати вольт-фарадного профілювання гетероструктур на основі por-Si з шарами PbPc та CuPc показують участь багатьох факторів у формуванні їх електрофізичних характеристик. Найоптимальнішою для формування серії гетероструктур з PbPc виявилася підкладка з питомим опором 20 Ом·см, тоді як для CuPc – підкладка з питомим опором 1 Ом·см. Обом зразкам притамані найкращі ємнісні та транспортні характеристики порівняно з іншими зразками відповідних серій. Відмінність оптимальних питомих опорів підкладок вказує на складне узгодження морфології отриманих шарів пористого кремнію зі способом упакування молекул відповідних тонких плівок фталоціанінів. У науковій літературі CuPc розглядається як квадратнопланарна молекулярна система, причому її орієнтація, морфологія та організація її тонких плівок суттєво залежать від підкладки і безпосередньо впливають на електронний транспорт. [42] Молекула фталоціаніну міді має плоску конформацію, сприяючи щільній π-π упаковці, що зазвичай забезпечує стабільний, але помірний транспорт заряду. Порівняно з розміром іону міді Cu^{2+} (73 пм), іон свинцю Pb^{2+} характеризується значно більшим розміром (119 пм), через що виступає з центру макроциклу, призводячи до викривлення молекули його фталоціаніну і непланарної конфігурації, загальновідомої як «shuttlecock». [43]

Розвинутий рельєф та висока шорсткість зразка на пластині з питомим опором 20 Ом·см забезпечують глибше проникнення молекул PbPc, збільшуючи внаслідок цього ефективну площу контакту між шарами і більший внесок міжфазної ємності, тоді як на підкладках з питомим опором 1 Ом·см, подібний ефект не реалізується у зв’язку з гіршим проникненням молекул PbPc у вузькі елементи пористих шарів через розміри іонів. У випадку зразків з тонкими плівками CuPc, планарна молекулярна упаковка дозволяє отримати безперервний та електрично сприятливий органічний шар на структурах з питомим опором 1

Ом·см. Через особливості взаємодії тонких плівок з шарами пористого кремнію, зразки з молекулами PbPc демонструють вищі рівні провідності.

Порівнюючи характеристики провідності G(V) у двох відібраних зразків, можна побачити, що провідність зразка з PbPc зростає значно швидше зі збільшенням напруги. Причина цього найімовірніше полягає в тому, що у даному зразку сформовано одночасно більш активний інтерфейс, і сприятливіший для вертикального переносу тип молекулярної організації. За даними АСМ, поверхня підкладки цього зразка має сильно розвинений рельєф ($S_q \approx 12.7 – 14$ нм), що разом зі збільшенням ефективної площі межі поділу призводить до підсилення локальних електричних полів та робить міжфазну межу чутливішою до прикладеної напруги.

Оскільки CuPc є планарною молекулою, а її транспортні властивості дуже сильно залежать від орієнтації кристалітів, типу пакування і кількості пасток, для полікристалічних CuPc-плівок у літературі обговорюють пастково-обмежений транспорт і модель «multiple trapping and release», а також те, що для покращення вертикального переносу CuPc часто спеціально намагаються встановити більш вигідну орієнтацію молекул через модифікації. [44,45] Прикладене поле зменшує бар’єр на межі por-Si/CuPc, але приріст провідності все одно стримується пастками, міжзерновими бар’єрами та менш вигідним транспортом через органічний шар, через що крива G(V) для CuPc/1 Ом·см після початкового мінімуму росте повільніше і більш плавно. Поле активує перенос, але не так ефективно переводить систему в режим високопровідного каналу, як у випадку PbPc. Отримані дані дозволяють визначити, що для провідність зразка з PbPc визначають активна міжфазна область і сприятливіший вертикальний транспорт через непланарне пакування, зразка з CuPc - сильніша роль пасток, більша чутливість до орієнтації та повільніше розкриття провідного каналу. Також при порівнянні характеристиках G(V) для обох груп зразків, можна побачити, що на відміну від групи зразків з PbPc, для CuPc не зберігається та сама ієрархія характеристик зразків. Зразок з CuPc на підкладці з питомим опором 20 Ом·см, який показав середні з групи значення

ємності, продемонстрував найменшу провідність. Це пояснюється тим, що добре розвинена поверхня даного зразка зумовлює високі значення ємності внаслідок розвиненої міжфазної площі, але імовірно призводить до погіршення пакування молекул, що результує у збільшенням пасток і локальних бар'єрів, ускладнюючи формування безперервного провідного каналу.

4.6 Висновки до розділу 4

У розділі 4 було виготовлено та досліджено гібридні органічно-неорганічні гетероструктури на основі por-Si з тонкими плівками фталоціаніну свинцю PbPc та фталоціаніну міді CuPc. Пористі шари сформовано методом гальванічного анодування на підкладках кремнію p-типу з різним питомим опором, після чого на їхню поверхню нанесено шари металофталоціанінів із розчинів у DMSO з подальшим вакуумним висушуванням. За результатами АСМ встановлено, що морфологія пористого кремнію істотно залежить від питомого опору вихідної підкладки, де зразок 20 Ом·см характеризується більш розвиненим рельєфом і шорсткістю близько 13–14 нм, зразок 40 Ом·см - значно рівнішою поверхнею, із шорсткістю 1.3–1.7 нм. Вольт-фарадне профілювання показало, що досліджені структури не описуються моделлю ідеального різкого переходу Шотткі або однорідного p–n-переходу, оскільки залежності C(V) та $1/C^2(V)$ не містять протяжних лінійних ділянок. Ємнісні і провідні характеристики зразків визначаються сукупним внеском пористої матриці, органічного шару, міжфазних станів, локалізованих пасток і геометричної ємності багатошарової системи. Для структур Por-Si/PbPc найбільш електрично активним виявився зразок на підкладці 20 Ом·см, який має найбільшу ємність і провідність та найвиразнішу реакцію на прикладене поле. Для структур Por-Si/CuPc найінформативнішим є зразок на підкладці 1 Ом·см, у якому спостерігається найбільш помітна перебудова ємності та зростання провідності зі збільшенням зміщення. Профілі концентрації носіїв заряду Nd(w) підтвердили просторову неоднорідність активної області гетероструктур і засвідчили наявність кількох функціонально різних шарів.

ВИСНОВОК

В останнє десятиліття спостерігається зростаюча тенденція досліджень гібридних органічно-неорганічних матеріалів для використання їх у новітніх матеріалах у багатьох галузях електроніки, спричинена пошуком рішень для зменшення відходів виробництва компонентів, здешевлення та раціоналізації використовуваних ресурсів. Фталоціаніни, які вже добре відомі як матеріали у промисловості барвників, завдяки унікальним властивостям макроциклічної структури, які зумовлюють хімічну та термічну стійкість, та широким можливостям функціоналізації іонами металів з понад 90 описаними конфігураціями є перспективним матеріалом для створення гетероструктур. В свою чергу пористий кремній добре досліджений та легко синтезований матеріал з розвиненою питомою поверхнею та електрофізичними властивостями, дає можливості створення економічно доступних та ефективних поєднань з фталоціанами для фотовольтаїчного та сенсорного застосування. Не дивлячись на велику кількість наукових робіт, зарядові процеси у інтерфейсах цих матеріалів залишаються недостатньо вивченеми .

В роботі виготовлено та досліджено гібридні органічно-неорганічні гетероструктури на основі por-Si з тонкими плівками фталоціаніну свинцю PbPc та фталоціаніну міді CuPc. Пористі шари сформовано методом гальванічного анодування на підкладках кремнію р-типу з різним питомим опором, після чого на їхню поверхню нанесено шари металофталоціанінів із розчинів у DMSO з подальшим вакуумним висушуванням. За результатами АСМ встановлено, що морфологія пористого кремнію істотно залежить від питомого опору вихідної підкладки, де зразок 20 Ом·см характеризується більш розвиненим рельєфом і шорсткістю близько 13–14 нм, зразок 40 Ом·см - значно рівнішою поверхнею, із шорсткістю 1.3–1.7 нм. Отримані результати для обох зразків показали малий розкид шорсткості, вказуючи на рівномірне утворення пористих шарів. Вольт-фарадне профілювання показало, що досліджені структури не описуються моделлю

ідеального різкого переходу Шотткі або однорідного p–n-переходу, оскільки залежності C(V) та $1/C^2(V)$ не містять протяжних лінійних ділянок. Ємнісні і провідні характеристики зразків визначаються сукупним внеском пористої матриці, органічного шару, міжфазних станів, локалізованих пасток і геометричної ємності багатошарової системи. Серед структур Por-Si/PbPc найбільш електрично активним виявився зразок на підкладці 20 Ом·см, який має найбільшу ємність і провідність та найвиразнішу реакцію на прикладене поле. Профіль концентрації носіїв заряду від глибини відображає просторово неоднорідний розподіл ефективної концентрації електрично активних центрів у межах області, доступної для вольт-фарадного профілювання. Для структур Por-Si/CuPc найінформативнішим є зразок на підкладці 1 Ом·см, у якому спостерігається найбільш помітна перебудова ємності та зростання провідності зі збільшенням зміщення. Профіль концентрації носіїв заряду від глибини має значно складнішу форму, ніж у зразка із фталоціаніном свинцю, і відображає більш контрастну просторову неоднорідність електрофізичних параметрів по глибині. В межах цього діапазону профілювання послідовно проходить через кілька ділянок із різним характером зміни концентрації, що вказує на багатошарову будову активної області та на суттєву відмінність електричного стану окремих фрагментів гетеросистеми. Відмінність оптимальних питомих опорів підкладок вказує на складне узгодження морфології отриманих шарів пористого кремнію зі способом упакування молекул відповідних тонких плівок фталоціанінів. Молекула фталоціаніну міді має плоску конформацію, сприяючи щільній π-π упаковці, що зазвичай забезпечує стабільний, але помірний транспорт заряду. Порівняно з розміром іону міді Cu 2+ (73 пм), іон свинцю Pb 2+ характеризується значно більшим розміром (119 пм), через що виступає з центру макроциклу, призводячи до викривлення молекули його фталоціаніну і непланарної конфігурації. Розвинутий рельєф та висока шорсткість зразка на пластині з питомим опором 20 Ом·см забезпечують глибше проникнення молекул PbPc, збільшуючи внаслідок цього ефективну площу контакту між шарами і більший внесок міжфазної ємності, тоді як на підкладках з питомим опором 1 Ом·см, подібний ефект не реалізується у зв’язку з гіршим проникненням молекул

PbPc у вузькі елементи пористих шарів через розміри іонів. У випадку зразків з тонкими плівками CuPc, планарна молекулярна упаковка дозволяє отримати безперервний та електрично сприятливий органічний шар на структурах з питомим опором 1 Ом·см. Через особливості взаємодії тонких плівок з шарами пористого кремнію, зразки з молекулами PbPc демонструють вищі рівні провідності.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. From chemical curiosity to versatile building blocks: unmasking the hidden potential of main-group phthalocyanines in organic field-effect transistors / W. Zhou et al. *Materials Advances*. 2021.
2. Wang M., Ishii K. Photochemical properties of phthalocyanines with transition metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Vol. 468. P. 214626.
3. Kumar A., Kumar Vashistha V., Kumar Das D. Recent development on metal phthalocyanines based materials for energy conversion and storage applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. P. 213678.
4. Gould R. D. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. *Coordination Chemistry Reviews*. 1996. Vol. 156. P. 237–274.
5. Optical, morphological and electrical properties of rapid thermally annealed CoPc/n-Ge heterostructures for photodiode applications / M. Pavani et al. *Materials Science and Engineering: B*. 2024. Vol. 300. P. 117102.
6. Franz M. Phthalocyanine thin films on Si(111). *Inorganica Chimica Acta*. 2023. P. 121771.
7. Halogen-substituted zinc(II) phthalocyanines: Spectral properties and structure of thin films / D. Klyamer et al. *Thin Solid Films*. 2022. Vol. 754. P. 139301.
8. Yahya M., Nural Y., Seferoğlu Z. Recent advances in the nonlinear optical (NLO) properties of phthalocyanines: A review. *Dyes and Pigments*. 2022. Vol. 198. P. 109960.
9. Investigating the Properties of Nano Crystalline Beta Metal-Free Phthalocyanine Films: From Molecules to Optoelectronic Applications / A. A. El-Saady et al. *Optik*. 2023. P. 171403.
10. Spectroscopic, electrochemical and optical properties of non-peripherally (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy groups substituted metal-free and metallophthalocyanines / İ. Tağman et al. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1245. P. 131045.

11. Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations / A. Stachowiak et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. P. 116800.
12. Concentration quenching of fluorescence in thin films of zinc-phthalocyanine / J. Tamošiūnaitė et al. *Chemical Physics*. 2023. P. 111949.
13. Gounden D., Nombona N., van Zyl W. E. Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. Vol. 420. P. 213359.
14. Space charge limited current conduction in ZincPhthalocyanine (ZnPc) thin films / S. Senthilarasu et al. *Solid-State Electronics*. 2005. Vol. 49, no. 5. P. 813–817.
15. Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: Application to gas sensors / M. Passard et al. *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 237, no. 1-2. P. 272–276.
16. Naito H., Kishimoto K.-h., Nagase T. Transient photoconductivity study of localized-state distributions in metallophthalocyanines. *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 331, no. 1-2. P. 82–88.
17. Polymers modified porous silicon optical (bio)sensors / V. Nocerino et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2024. Vol. 177. P. 117811.
18. Porous silicon membranes and their applications: Recent advances / R. Vercauteren et al. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. Vol. 318. P. 112486.
19. Khung Y. L. Hydrosilylation of porous silicon: Unusual possibilities and potential challenges. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2025. Vol. 338. P. 103416.
20. Formation of porous silicon on N-type Si (1 0 0) and Si (1 1 1) substrates by electrochemical anodization method / B. Pratama et al. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 44. P. 3426–3429.
21. Porous silicon fabrication on N-type Si (111) electrochemical anodization technique with HF:methanol solution / I. Syahidi et al. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 44. P. 3430–3433.

22. Nanoengineering silicon materials by metal-assisted chemical etching for thermal energy harvesting / N. Van Toan et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2025. Vol. 195. P. 109622.
23. Alber A. S., Mutlak F. A.-H. The role of various etching time in Si nanostructures for ultra-high sensitivity photodetector. *Optik*. 2022. P. 169427.
24. Process for integrating multiple porous silicon membranes with variable characteristics into planar microfluidics / D. Silva de Vasconcellos et al. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2024. Vol. 377. P. 115715.
25. A mechanism of charge transport in electroluminescent structures consisting of porous silicon and single-crystal silicon / A. A. Evtukh et al. *Semiconductors*. 2006. Vol. 40, no. 2. P. 175–179.
26. Electron field emission from porous silicon prepared at low anodisation currents / A. A. Evtukh et al. *International Journal of Nanotechnology*. 2006. Vol. 3, no. 1. P. 89.
27. Torres-Costa V., Martín-Palma R. J. Optical properties of porous silicon materials. *Porous Silicon for Biomedical Applications*. 2021. P. 183–222.
28. Porous Silicon Optical Devices: Recent Advances in Biosensing Applications / R. Moretta et al. *Sensors*. 2021. Vol. 21, no. 4. P. 1336.
29. Theiß W. Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports*. 1997. Vol. 29, no. 3-4. P. 91–192.
30. Resonant tunneling field emission of Si sponge-like structures / M. Semenenko et al. *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 128, no. 11. P. 114302.
31. Jung Y., Huh Y., Kim D. Recent advances in surface engineering of porous silicon nanomaterials for biomedical applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. Vol. 310. P. 110673.
32. Ram S. K. Electrical Transport in Porous Silicon. *Handbook of Porous Silicon*. Cham, 2014. P. 263–279.
33. Brinker M., Huber P. A Mott-Schottky analysis of mesoporous silicon in aqueous electrolyte solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2024. P. 144038.

34. Huanca D. R., Leite L. C. The effect of porous silicon thickness and pore size on the electrical properties of TiO2/PS heterojunctions. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. Vol. 317. P. 129185.
35. Cherif A., Beji L. Ultrathin Dy2O3-Coated Porous Silicon: Dielectrical and Quantum Confinement Dynamics for Enhanced Optical and Electrical Properties. *Physica B: Condensed Matter*. 2025. P. 418056.
36. Barnes, P. (2002). Capacitance–Voltage (C-V) Characterization Of Semiconductors. In Characterization of Materials, E.N. Kaufmann (Ed.).
37. Sze. Physics of Semiconductor Devices. Wiley & Sons, Incorporated, John, 1998.
38. Palmer D. W. Characterisation of semiconductor heterostructures by capacitance methods. *Microelectronics Journal*. 1999. Vol. 30, no. 7. P. 665–672.
39. Effect of defects in capacitance-voltage measurement of doping profiles in Ga2O3 / J. V. Li et al. *Thin Solid Films*. 2023. P. 140028.
40. Analysis of Collapse–Snapback Phenomena in Capacitive Micromachined Ultrasound Transducers / C. Halbach et al. *Micromachines*. 2025. Vol. 16, no. 2. P. 160.
41. Biswas D., Panda S. An effective approach for the minimization of errors in capacitance-voltage carrier profiling of quantum structures. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115, no. 13. P. 134308.
42. Morphological control of copper phthalocyanine films by protonation-electrophoretic deposition / Y. Zhu et al. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, no. 7. P. 2625–2632.
43. Pourteimoor S., Azim-Araghi M. E. Optical studies of TiO2–lead phthalocyanine nanocomposite thin films prepared by electron beam evaporation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014. Vol. 18. P. 97–104.
44. Charge transport mechanism in copper phthalocyanine thin films with and without traps / V. Rani et al. *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, no. 86. P. 54911–54919.
45. Vertical orientation of copper phthalocyanine in organic solar cells using a small molecular weight organic templating layer / K. Soo Yook et al. *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 99, no. 4. P. 043308.