

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.382.2/.3

**СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ
МЕДЬ/ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ**

А.В. БОНДАРЕНКО, В.А. ПЕТРОВИЧ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 13 апреля 2009*

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа изучена структура и фазовый состав нанокomпозитов, полученных в результате осаждения меди в пористый кремний (ПК) путем химического замещения из водного раствора CuSO_4 , HF и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Полученные нанокomпозиты состоят из частично растворившегося скелета ПК, покрытого мелкими медными зернами, и крупнозернистого слоя меди на внешней поверхности ПК. Установлено, что увеличение времени выдержки ПК в растворе для осаждения меди приводит к травлению стенок каналов пор ПК и росту размеров медных зерен. Показано, что медная пленка на поверхности ПК является поликристаллической и состоит из зерен диаметром от 20 до 50 нм и крупных медных кристаллов размером более 50 нм, имеющих хорошо выраженную кристаллическую огранку. Впервые обнаружено, что в процессе химического замещения меди на ПК из раствора указанного состава кристаллы меди растут с преимущественной ориентацией (111), которая совпадает с ориентацией исходной кремниевой подложки.

Ключевые слова: нанокomпозиты, пористый кремний, зерна меди, химическое замещение.

Введение

Пористый кремний (ПК) является искусственным материалом, который формируется из монокристаллического кремния путем электрохимического анодирования в растворах фтористоводородной кислоты. Нерастворившиеся при анодировании участки кремния принято называть скелетом ПК, а образовавшиеся пустоты — порами. Количество пор, их размеры и форма определяются режимами анодирования, типом проводимости, уровнем легирования и кристаллографической ориентацией поверхности исходного монокристалла кремния. В зависимости от размеров и количества пор ПК обладает широким интервалом величин удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости и показателя преломления. Благодаря этому ПК может быть использован как в качестве полупроводниковых, так и диэлектрических слоев в различных приборах [1]. В настоящее время активно исследуются процессы введения в каналы пор ПК металлов для создания нанокomпозитов металл/ПК, которые представляют интерес для изготовления различного рода сенсоров, магнитных материалов с анизотропией магнитных характеристик, электродов миниатюрных топливных элементов и бета-преобразователей [1–5]. Одним из основных критериев качества нанокomпозитов металл/ПК является глубина проникновения частиц металлов в пористый слой. Исследования последних лет показали [6], что лучшее проникновение металлов в ПК обеспечивают "влажные" методы осаждения, среди которых особым вниманием исследователей пользуется метод осаждения металлов путем химического замещения [7–9]. Данный метод заключается в иммерсии (погружении) исходного ПК в раствор для осаждения, где протекают окислительно-восстановительные реакции между кремниевым скелетом и ионами металла из раствора. В результате происходит процесс восстановления

ионов металла, сопряженный с растворением скелета ПК, т.е. имеет место замещение атомов материала подложки атомами осаждаемого металла. Формирование нанокompозитов Me/ПК методом химического замещения особенно интересно с точки зрения технологии, так как этот процесс обладает рядом привлекательных особенностей: а) отсутствует необходимость приложения разности потенциалов, как при электрохимическом осаждении; б) в отличие от традиционного химического восстановления, не требуется присутствия в растворе восстановителей; в) процесс протекает при комнатной температуре; г) режимы процесса осаждения легко контролируются путем изменения концентрации составляющих раствора; д) возможно осаждать металлы на ПК любого типа проводимости и уровня легирования; е) существует перспектива селективного осаждения металлов и др. Одними из наиболее важных и перспективных являются нанокompозиты Cu/ПК. Недавно опубликованы результаты исследований по применению порошка из нанокompозита Cu/ПК в качестве химического сенсора для определения состава воздушной среды [4]. Известно, что медь и ее соединения проявляют антисептические свойства в отношении широкого спектра бактерий [10]. Поэтому пленки ПК, модифицированные медными частицами, имеют перспективу применения в области медицины для изготовления бактерицидных абсорбирующих пористых мембран. Кроме того осаждение меди на ПК обеспечивает создание адгезионно прочных медных пленок с высокой электропроводностью к ПК и эти пленки дают возможность электрохимически осаждать металлические контакты к кремнию любого типа проводимости [8].

Несмотря на очевидные потенциальные возможности использования нанокompозитов Cu/ПК, получаемых методом химического замещения, их структурные особенности практически не изучены. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению морфологии, структуры и фазового состава нанокompозитов Cu/ПК, изготовленных осаждением меди на ПК методом химического замещения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных подложек для формирования ПК были использованы кремниевые пластины марки КЭС-0,01 с ориентацией поверхности (111) и диаметром 100 мм, вырезанные из монокристаллов, полученных методом Чохральского. Пластины кремния подвергались химической обработке в перекисно-аммиачном растворе, промывке в дистиллированной воде и сушке на центрифуге. Формирование ПК производилось методом анодирования в гальваностатическом режиме с использованием фторопластовой ячейки с площадью обработки 3 см². Электролит представлял собой смесь HF(45%), H₂O и C₃H₇OH в объемном соотношении 1:3:1 соответственно. Анодирование проводилось в течение 20 с в гальваностатическом режиме при плотности тока 60 мА/см². Эти режимы обеспечивали формирование слоев ПК толщиной 1 мкм и пористостью 55%. Осаждение меди производилось из водного раствора 0,025 М CuSO₄·5H₂O + 2 об.% HF (45%) + 4 об.% C₃H₇OH. Время осаждения варьировалось от 4 до 180 с.

Изучение структуры нанокompозитов Cu/ПК производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-4800. Фазовый состав нанокompозитов определялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

Результаты и их обсуждение

Раствор для осаждения меди содержит сернокислую медь (CuSO₄) и фтористофодородную кислоту (HF). Изопропиловый спирт (C₃H₇OH) добавлен в раствор для улучшения его смачиваемости. При помещении образцов ПК в этот раствор компоненты раствора проникают в каналы пор, где в соответствии с механизмом процесса химического замещения [11, 12] происходят сопряженные реакции окисления и растворения кремния с последующим осаждением меди на кремниевый скелет ПК [13]. Кинетика проникновения компонентов раствора внутрь каналов пор, процессы окисления и травления кремниевого скелета и осаждения меди прежде всего зависят от структурных параметров ПК (формы, количества и размеров пор) и времени выдержки ПК в растворе. В связи с этим первоначально рассмотрим структуру исходного ПК, который был использован в качестве основы для формирования композитов Cu/ПК. На рис. 1 представлены СЭМ-фотографии скола (а) и поверхности (б) образца такого ПК.

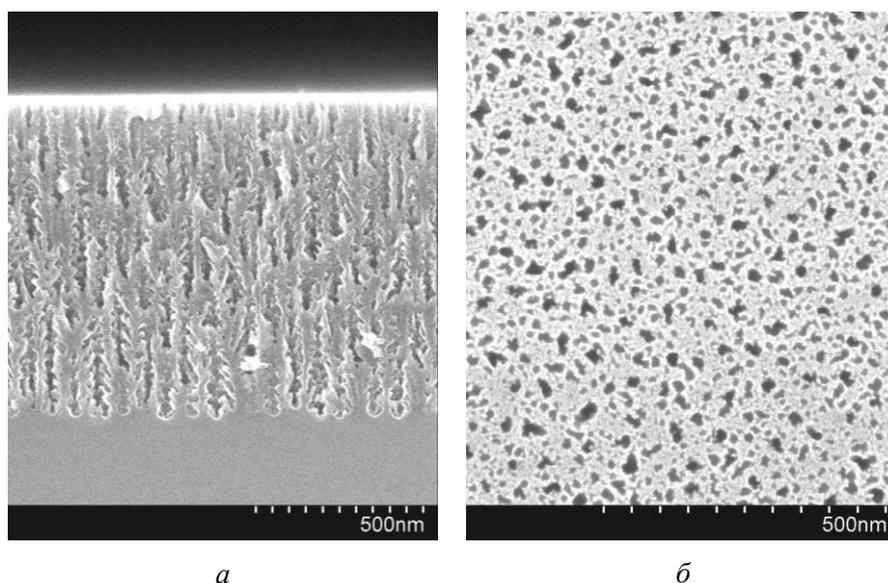


Рис. 1. СЭМ-фотографии скола (*a*) и поверхности (*б*) образца исходного ПК

Как видно из рис. 1, слой ПК состоит из пор длиной 1000 нм, которые направлены перпендикулярно поверхности образца и разделены между собой стенками скелета кремния толщиной 10–25 нм. Каждая пора представляет собой центральный канал цилиндрической формы, на стенках которого имеются боковые ответвления незначительной длины. Анализ поверхности ПК показывает, что большинство входов в каналы пор имеют форму круглых отверстий и их диаметр варьируется от 8 до 25 нм. Согласно международной классификации пористых материалов, исследуемый образец является типичным представителем мезопористого кремния.

На рис. 2 представлены СЭМ-фотографии скола (*a*) и поверхности (*б*) образца ПК, подвергнутого выдержке в течение 4 с в растворе для осаждения меди.

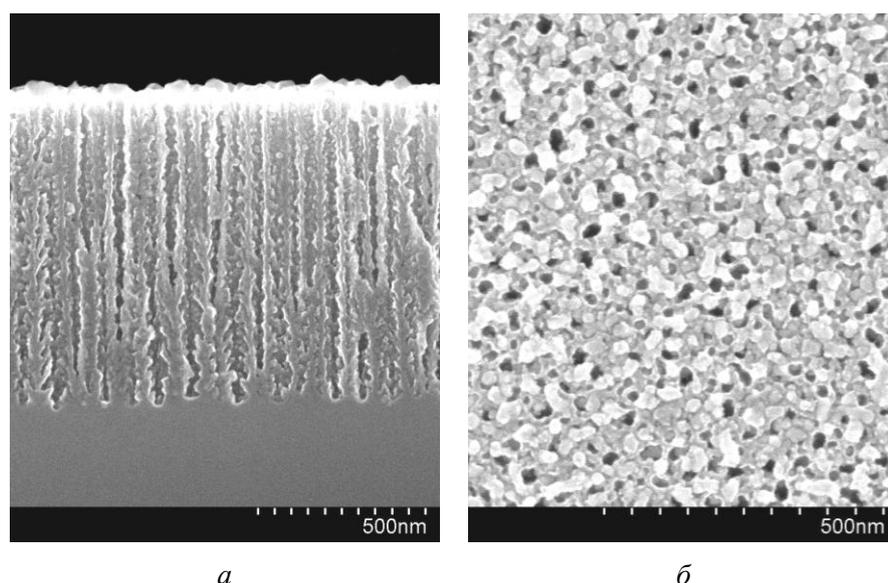


Рис. 2. СЭМ-фотографии скола (*a*) и поверхности (*б*) образца нанокompозита Cu/ПК, сформированного в результате выдержки ПК в растворе для осаждения меди в течение 4 с

Анализ фотографий показывает, что медь в виде наноразмерных зерен осадилась как на внешнюю поверхность, так и на стенки скелета ПК. Диаметр зерен меди на стенках пор не превышает 10 нм. Размер медных зерен и плотность их распределения по поверхности пор достаточно равномерны. В приповерхностном слое ПК наблюдаются отдельные зерна меди диаметром 30 нм. На внешней поверхности ПК зерна меди в несколько раз крупнее, чем внутри пори-

стого слоя и их диаметр варьируется от 20 до 40 нм. Видно, что некоторые из зерен имеют слабо выраженную кристаллическую огранку. Кроме того, зерна меди на внешней поверхности ПК имеют тенденцию соединяться в цепочки из 2–3 зерен, которые преимущественно располагаются по краям пор. Внешний слой зерен меди практически не мешает анализу поверхности пористого слоя. Хорошо видно, что входные отверстия каналов крупных пор немного растравлены, в то время как узкие поры практически заполнены зернами меди. Более того, некоторые входные отверстия каналов пор закрыты на входе крупными зернами меди, т.е. уже на начальной стадии осаждения в них прекращен доступ реагентов. Можно предположить, что в ходе дальнейшей выдержки в растворе эти поры не будут заполняться медью.

На рис. 3 представлены СЭМ-фотографии скола (*а*) и поверхности (*б*) образца нанокompозита Cu/ПК, сформированного в результате выдержки ПК в растворе для осаждения меди в течение 180 с.

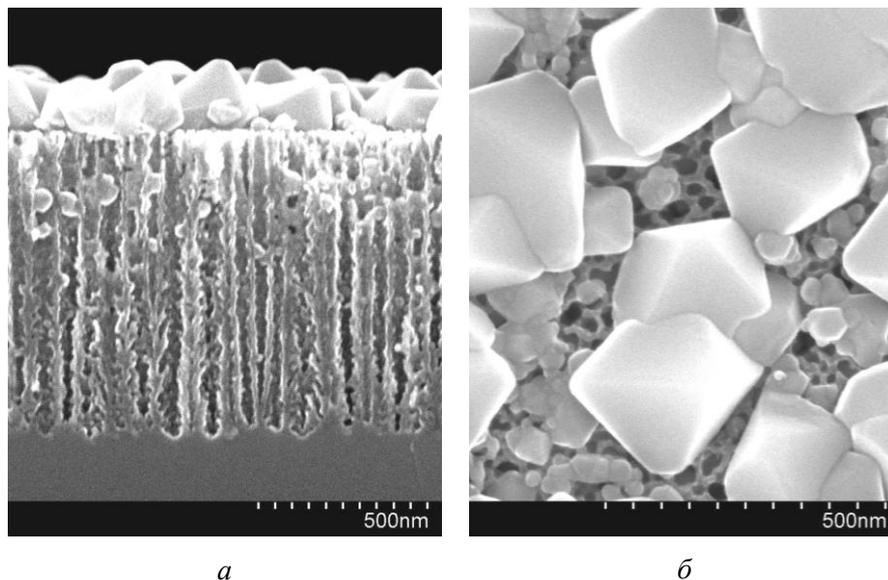


Рис. 3. СЭМ-фотографии скола (*а*) и поверхности (*б*) образца нанокompозита Cu/ПК, сформированного в результате выдержки ПК в растворе для осаждения меди в течение 180 с

Наблюдается значительное изменение морфологии поверхности каналов пор: стенки боковых каналов пор подтравились, что привело к увеличению диаметра каналов пор и приобретению ими менее выраженной древесной структуры. Количество зерен меди внутри пористого слоя не изменилось, однако уже можно наблюдать отдельные зерна диаметром 15 нм на дне каналов пор и диаметром от 20 до 50 нм в приповерхностном слое нанокompозита. Слой меди на внешней поверхности ПК приобрел новые отличительные структурные особенности. В нем имеются конгломераты из медных зерен диаметром от 20 до 50 нм и крупные медные кристаллы размером более 50 нм, имеющие хорошо выраженную кристаллическую огранку. Очевидно, что рост и коалесценция зерен меди в процессе химического замещения приводят к формированию медных кристаллов. Конгломераты таких кристаллов располагаются на расстоянии 50–200 нм друг от друга. Образование медных кристаллов на поверхности ПК в результате процесса химического замещения наблюдается впервые, и для объяснения этого явления требуется проведение исследований, направленных, прежде всего, на определение фазового состава нанокompозитного материала Cu/ПК, и выявление основных технологических факторов, определяющих структуру медных кристаллов на поверхности ПК.

Известно, что каждая твердая кристаллическая фаза имеет собственную, присущую только ей кристаллическую решетку. Как правило, для сложных веществ фазовый состав отличается от их химического. Химический состав полученных нами композитов Cu/ПК будет определяться процентным содержанием кремния, меди и кислорода. Фазовый же будет оцениваться массовым или молярным содержанием кремния, чистой меди и ее возможных оксидов Cu₂O (закись меди) и CuO (оксид меди). Для изучения фазового состава полученных нами композитов Cu/ПК был использован рентгеновский метод фазового анализа. Этот метод основан на

том, что для рентгеновских лучей кристаллическая решетка является дифракционной. Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае дифрактограмма представляет собой наложение дифрактограмм всех имеющихся в исследуемом образце фаз, а интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемом объекте.

Для образцов, полученных при временах выдержки ПК в растворе для осаждения меди менее 50 с на дифрактограммах не наблюдались рефлексы, характеризующие иные кристаллы кроме кремниевых. Очевидно, что количества материала в виде зерен меди, которые осаждаются при столь малых временах выдержки, не достаточно для идентификации их структуры при анализе этим методом. На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных при выдержках более 50 с были зафиксированы рефлексы, связанные с фазами меди и ее оксидов. На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы нанокomпозитов Cu/ПК, полученных путем выдержки образцов ПК в растворе для химического замещения в течение 60 и 180 с.

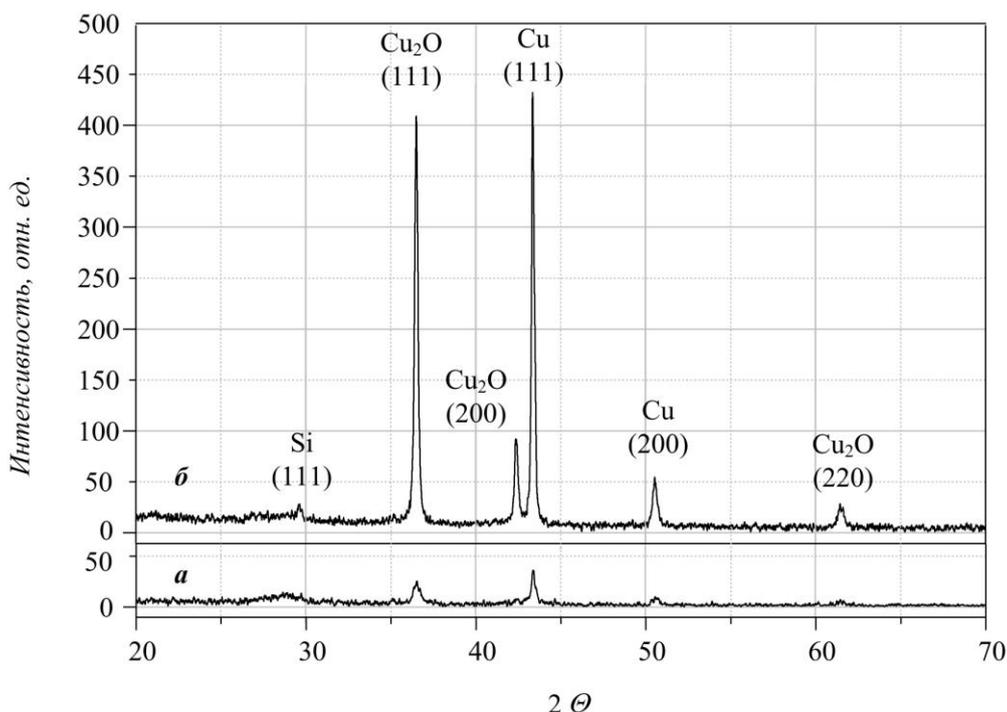


Рис. 4. Дифрактограммы нанокomпозитов Cu/ПК, полученных в результате выдержки образцов ПК в растворе для осаждения меди в течение 60 с (а) и 180 с (б)

Видно, что медь преимущественно осаждается в виде кристаллов (111), наследуя ориентацию исходной кремниевой подложки. Однако наблюдается также и рефлекс, характеризующий дифракцию рентгеновских лучей от плоскости (200) кристаллов меди, что вызвано, по-видимому, особенностями структуры ПК. Поверхности как центральных, так и боковых каналов пор могут иметь различные кристаллографические ориентации, которые и наследуются медными частицами. Свежие образцы нанокomпозитов имели насыщенный красный цвет, характерный для пленок меди. После вынужденной выдержки образцов на воздухе, которая происходила при проведении исследований их морфологии и структуры, они покрывались коричневатым матовым налетом. Изучение дифрактограмм позволяет утверждать, что этот налет вызван образованием кристаллов закиси меди Cu_2O в результате окисления медных зерен. Видно, что увеличение времени выдержки ПК в растворе для осаждения от 60 до 180 с сильно влияет на количество кристаллизующихся веществ. Это выражается в усилении интенсивности рефлексов Cu и Cu_2O на соответствующих дифрактограммах. Положительным результатом является отсутствие на дифрактограммах нанокomпозитов Cu/ПК рефлексов, относящихся к оксидам кремния. Это свидетельствует о том, что частицы меди осаждаются на чистую поверхность стенок скелета ПК, что должно благоприятно отразиться на электрических характеристиках полученных нанокomпозитов Cu/ПК.

Заключение

В результате обработки мезопористого кремния в водно-спиртовом растворе серно-кислой меди и фтористоводородной кислоты получены образцы нанокompозитов Cu/ПК на монокристаллической кремниевой подложке. Показано, что полученные нанокompозиты состоят из слоя зерен меди, осажденных на поверхность ПК и зерен меди, осажденных на утоненные стенки скелета пористого кремния. Установлено, что, варьируя длительностью выдержки образца в растворе, можно изменять размеры медных зерен на внешней поверхности ПК в широком диапазоне от 20 до 250 нм, а на стенках каналов пор от 10 до 50 нм. Впервые наблюдалось образование медных кристаллов с хорошо выраженной кристаллической огранкой на поверхности ПК в результате осаждения меди методом химического замещения. Рентгеноструктурный анализ позволил определить, что основными кристаллическими фазами, составляющими нанокompозитный материал, являются кремний и медь. Контакт с окружающей средой приводит к формированию на поверхности зерен закиси меди.

STRUCTURAL ANALYSIS OF COPPER/POROUS SILICON NANOCOMPOSITES

H.V. BANDARENKA, V.A. PETROVICH

Abstract

Scanning electron microscopy and X-ray diffraction methods have been used to study structure and phase composition of nanocomposites formed by chemical displacement deposition of copper on porous silicon (PS) from aqueous CuSO_4 , HF and $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ solution. Obtained nanocomposites consists of partially dissolved PS skeleton dotted with copper fine-sized grains and layer of copper large-sized grains on external PS surface. It is determined time increase of PS immersion in solution for copper deposition causes dissolution of PS pore channel walls and size growth of copper grains. Copper layer on external PS surface is shown to be polycrystalline and composed of grains with diameter from 20 to 50 nm and well-faceted large copper crystals of size more than 50 nm. For the first time it is discovered chemical displacement deposition of copper on PS from mentioned solution results in growth of Cu crystals with preferred orientation (111) copying initial silicon substrate orientation.

Литература

1. Зимин С.П. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8, № 1. С.101–107.
2. Coulthard I., Samynaiken R., Naftel S. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2000. Vol. 182. P. 157–161.
3. Granitzer P., Rumpf K., Pöhl P. et al. // Superlattices and Microstructures. 2008. Vol. 44. P. 436–441.
4. Schmedake T.A., Cunin F., Link J.R., Sailor M.J. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1270–1272.
5. Ганьшина Е.А., Кочнева М.Ю., Подгорный Д.А. и др. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 7.
6. Herino R. // Materials Science and Engineering. 2000. Vol. B69–70. P. 70–76.
7. Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М. // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1386–1389.
8. Бондаренко А.В. // Магистерская диссертация. Исследование процесса коррозионного осаждения меди на пористый кремний для создания новых гетероструктур медь-пористый кремний. Минск, 2005.
9. Bandarenka H., Balucani M., Crescenzo R., Ferrari A. // Superlattices and Microstructures. 2007. Vol. 44. Issues 4–5. P. 583–587.
10. Trapalis C.C., Vaikmakis T., Kharlamov A. et al. // Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications: Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, Ukraine, 4–8 August 2002. By Y.G. Gogotsi, I.V. Uvarova. 2002. P. 41–48.
11. Morinaga H., Suyama M., Ohmi T. // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 2834–2837.
12. Nagai T., Nakanishi S., Mukouyama Y. et al. // Chaos. 2006. Vol. 16. P. 037106-1–037106-8.
13. Bandarenka H., Balucani M., Shapel A. // Solid State Phenomena. 2009. Vol. 151. P. 222–226.