

УДК 621.382

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОРОШКОВЫМ МЕТОДОМ

Мазинов А.С.¹, Шевченко А.И.¹, Воскресенский В.М.², Гурченко В.С.¹,

Куропаткин А.В.², Теруков Е.И.³, Афанасьев В.П.⁴

¹*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, проспект академика
Вернадского 4, Симферополь 295007, Республика Крым, Россия*

²*Научно-производственная компания ООО «НЕОВИТ», Украина*

³*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*

⁴*Государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: mas@crimea.edu

Показаны перспективы создания наноструктурированных композитов на основе нанокристаллического кремния. Представлены микрофотографии образцов нанокристаллического кремния, полученные с использованием электронного микроскопа. Приведены температурные зависимости проводимости нанопорошкового кремния с учётом давления на порошок и его вольт-амперные характеристики.

Ключевые слова: нанокристаллический кремний, плазмохимический метод, наночастицы.

PACS: 71.20.Nr, 71.80.Cw, 73.63.Bd

ВВЕДЕНИЕ

Использование порошковых технологий в современной микро- и наноэлектронике имеет ряд преимуществ, позволяющих при относительно дешевой технологии получить практически бесконечное количество нанообъектов [1]. Хотя, справедливости ради, нужно заметить, что пока нет чётких методик их сепарирования и локализации. Другим преимуществом получения наноструктурированных матриц полупроводниковых материалов является возможность объединения физических свойств монокристаллов с гибкостью и широтой свойств поликристаллов и аморфных материалов [2]. В дополнение к этому, комбинирование с углеродными нанообъектами открывает возможность создания уникальных приборов, например, сетки взаимопроникающих донорных и акцепторных органических материалов – объёмного гетероперехода [3, 4].

К тому же, кремниевые наноразмерные структуры за последние десятилетия также сделали значительный шаг в промышленном развитии. Двумерные тонкопленочные солнечные элементы при площадях более одного квадратного метра [5, 6], свойства которых можно модифицировать традиционными физическими технологиями микроэлектроники [7], существенно расширяют возможности кремниевых структур как перспективных элементов электроники следующего поколения [8].

Однако кремниевая интегральная технология значительно уступает углеродной по наличию наноструктурных объектов и, что самое важное, по их себестоимости. Поэтому целью нашей работы являлся анализ кремниевых структур, полученных по углеродной порошковой технологии.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ

Нанокристаллический кремний, имея ширину запрещенной зоны 1,12 эВ, в тандеме с β -Si (1,1-1,3 эВ) и α -Si:H (1,5-2,0 эВ) [5, 9] позволяет создавать многофазные широкополосные квантовые приёмники, в которых нанокремний поглощает свой диапазон [10]. Однако вышеприведённые примеры используют стандартную плёночную технологию получения активных слоёв, которая позволяет формировать двумерные матрицы [11]. Получение отдельных наночастиц эпитаксиальным, жидкофазным и другими методами осаждения плёнок не дает возможность отдельного формирования наночастиц. Подобного можно добиться, используя порошковые методики, хорошо уже апробированные для фуллеренов. Из рассматриваемых нами методик мы обратили внимание на метод жидкой химии, диссоциацию силана, плазмохимический синтез, преимуществом которых является упрощение технологии за счёт отсутствия вакуумных требований.

Использование метода жидкой химии с точки зрения отсутствия вакуума, да и вообще объёмной газовой среды, наиболее приемлемо. При такой технологии микрокристаллический порошок, например, кремний, травится смесью плавиковой и азотной кислот. Протравленный порошок собирается в виде пены и высушивается на воздухе при комнатной температуре [12].

Другая, наиболее близкая к существующим интегральным методам технология получения структур в промышленности, основана на использовании силанового метода. Диссоциация молекул силана (SiH_4) осуществляется посредством нагрева струи газа в излучении мощного непрерывного углекислотного лазера [13]. Порошки формируются в проточном газодинамическом реакторе при впуске внутрь него силана и аргона, последний выполняет роль буферного газа. Модификация этого метода позволяет использовать галогениды кремния вместо взрывоопасного силана [11, 14], что значительно упрощает промышленное производство дешёвых наноструктур.

Метод плазмохимического синтеза нами рассмотрен более подробно вследствие того, что эта методика хорошо отработана для получения фуллереновых модификаций, а также дает возможность создания как чистого нанокремния в виде порошка, так и композитных материалов на основе фуллеренов, нанокремния и фуллеренсодержащих материалов. В качестве исходного элемента был взят монокристаллический кремний, который первоначально был измельчён в микрокристаллический порошок [15].

Микро- и макрочастицы, средний размер которых составляет десятки микрон, подаются в плазму, где они испаряются при температуре 8000-12000 °С [1, 16]. При выходе из плазмы атомы исходного материала подвергаются быстрой закалке на встречных газовых потоках. Сепарирование наночастиц вне рабочей камеры возможно посредством аэроселекции и использования крупных и мелких фильтров. Последним этапом производства нанопорошков является загрузка контейнеров (рис. 1).

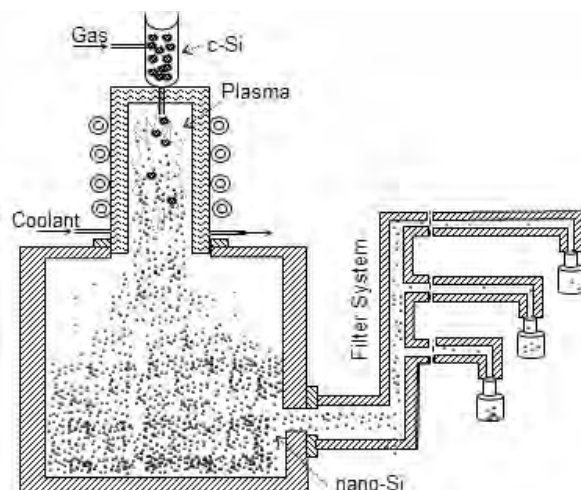


Рис. 1. Схема установки плазмохимического синтеза наноструктурированных порошков.

В нашем эксперименте конечным результатом плазмохимической реакции является как набор макро- и микрочастиц, имеющих неправильную форму (Рис. 2, а), так и колончатые (трубчатые) структуры (Рис. 2, б).

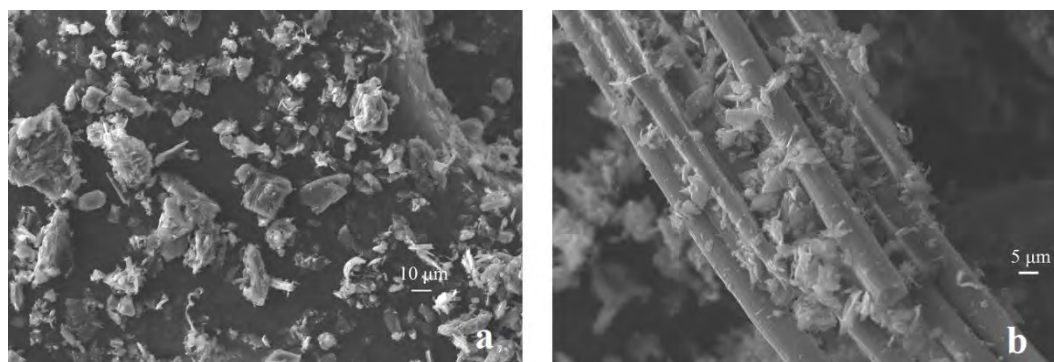


Рис. 2. Макрочастицы (а) и колончатые структуры (б) нанокристаллического порошка.

Для определения структуры порошка были рассмотрены различные фрагменты полученного материала с использованием методов электронной микроскопии (Рис. 2) при последовательном увеличении масштаба (Рис. 3). Линейный размер наночастиц структур, получаемых такой технологией, находится в пределах от 8 до 200 нанометров (Рис. 3, а) при среднем размере основного числа частиц 20-40 нм. Наличие кристаллической фазы в них подтверждают электронограммы (Рис. 3, б). Такая частица обладает развитой площадью поверхности, которая может достигать 600-700 м² для одного грамма вещества.

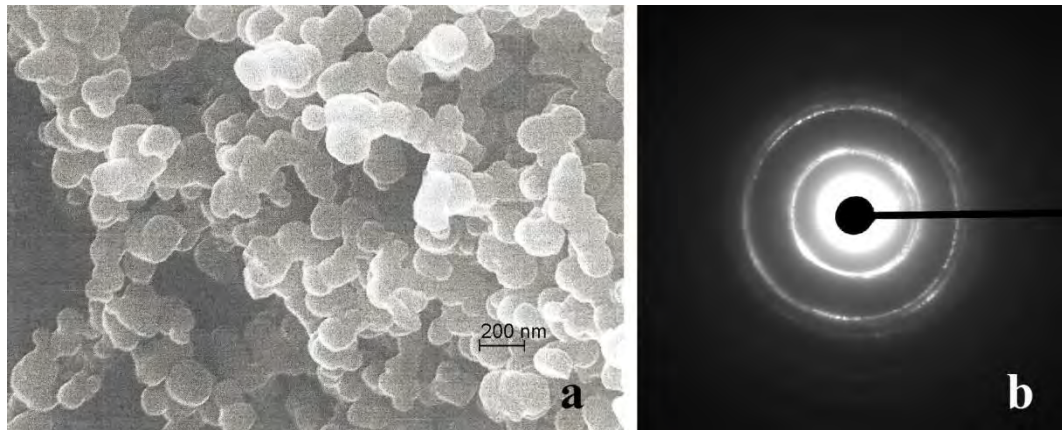


Рис. 3. Структура макрочастиц нанокристаллического кремния: а) элементы увеличены до нанометрового разрешения: б) электронограмма исследуемого материала.

Возможность использования полученных материалов в качестве активных сред электронных приборов была проверена при исследовании температурной зависимости проводимости и вольт-амперных характеристик. В качестве образцов использовались металл-полупроводник-металл (МПМ) структуры, которые формировались посредством приложенного давления.

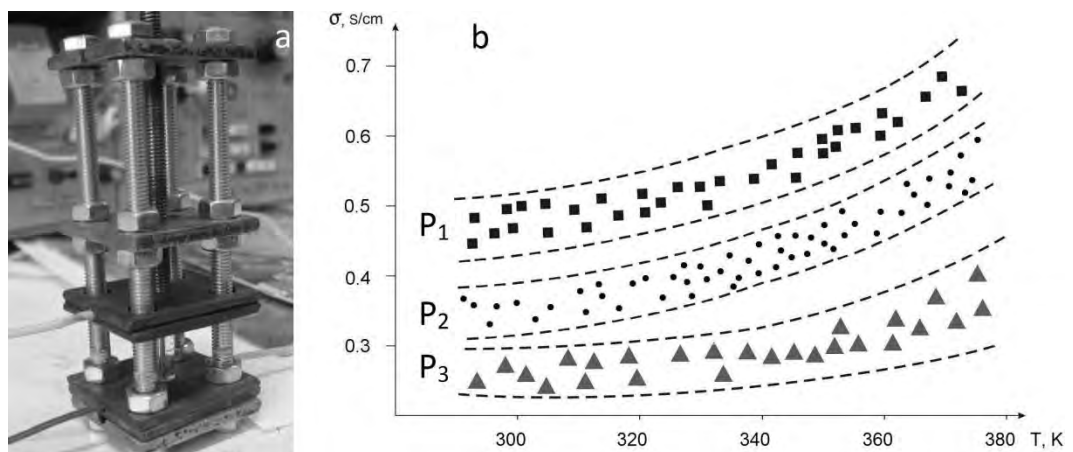


Рис. 4. Установка для снятия температурных зависимостей проводимости и ВАХ порошковых нанополупроводниковых материалов (а). Зависимость электропроводности от температуры при разном давлении ($P_1 > P_2 > P_3$, б).

Для исследований влияния давления на электрические параметры материала была изготовлена установка, которая состояла из стеклянного контейнера, контактной группы и зажима (Рис. 4, а). Наноматериал помещался в трубку и

зажимался с двух сторон контактами, которые могли перемещаться вдоль стенок контейнера, плотно соприкасались с ними, не давая порошку просочиться.

Температурная зависимость проводимости полупроводникового нанокремния показала активационный характер (Рис. 4, b и Рис. 5, a), природа которого скорее всего обусловлена наличием прыжковой проводимости по дефектам границ нанокристаллов. Увеличение тока при больших давлениях (Рис. 4, b, $P_1 > P_2 > P_3 > P_4$) подтверждает данное предположение. Однако нельзя не учитывать и активационный процесс увеличения концентрации свободных носителей в полупроводниковой части, который схож, по нашему мнению, с активационной природой пленочных структур, полученных магнетронным распылением [17], где явное наличие зерен отсутствует.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) показали линейность свойств данных материалов. Замеры зависимостей проводились на измерителе характеристик полупроводниковых приборов – характериографе Л2-56 в режимах ограничения тока или напряжения. Как и в случае вышеприведенных температурных зависимостей, ВАХ структур металл-полупроводник-металл показали схожее поведение аналогично пленочным МПМ образцам a -Si:H, полученным магнетронным методом [18].

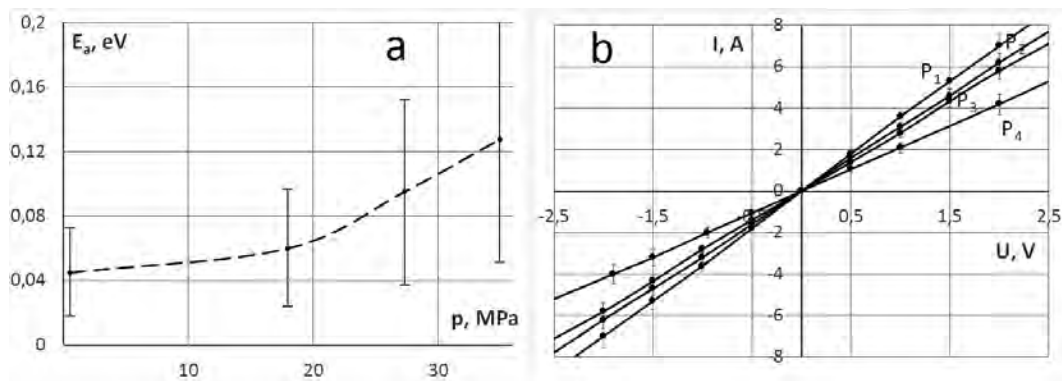


Рис. 5. (a) Энергии активации проводимости, полученные температурным методом, в зависимости от приложенного давления; (b) Вольтамперные характеристики образца нанопорошкового кремния в зависимости от давления, прикладываемого к контактам: $P_1 = 28,7$ МПа, $P_2 = 17,8$ МПа, $P_3 = 9,3$ МПа, P_4 – не прикладывалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведённые нами исследования показали возможность создания наноструктурированного кремния, получаемого плазмохимическим методом. Активационный характер проводимости, лежащий в пределах 0,05 – 0,15 эВ свидетельствует о наличии как минимум двух механизмов. Зависимости энергии активации и вольтамперных характеристик от приложенного давления связаны с увеличением вероятности прыжков носителей на границах наночастиц и

свидетельствуют о прыжковой проводимости. А наличие кристаллической фазы в материале обуславливает температурную генерацию свободных носителей, увеличивающих проводимость.

В целом, при измерении температурных зависимостей проводимости и ВАХ порошкового материала необходимо отметить большой разброс параметров, объясняемый высокой пористостью образцов. Последнее обуславливает сильную абсорбционность, которая и дает высокую чувствительность к неконтролируемым внешним факторам.

Список литературы

1. Стороженко П. А. Нанопорошки – технология сегодняшнего дня / П. А. Стороженко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 1-2. – С. 10-15.
2. Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design / P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E. Rudenko, B. C. Thompson // Polymer. – 2013. – Vol. 54. – P. 5267-5298.
3. Оптическая спектроскопия композитных тонких пленок $C_{60}:CdS$ / И. Б. Захарова, В. М. Зиминов, А. В. Нашекин [и др.] // ФТП. – 2008. – Т. 37, вып. 1. – С. 107-111.
4. Carbon nanotube transparent conductive layers for solar cells applications / M. Sibinski, M. Jakubowska, K. Znajdek [et al.] // Optica Applicata. – 2011. – Vol. XLI, No 2. – P. 375-381.
5. Оценка эффективности преобразования тонкопленочных однопереходных $a-Si:H$ и тандема $\mu-Si:H + a-Si:H$ солнечных элементов из анализа экспериментальных темновых и нагрузочных I-V-характеристик / А. А. Андреев, В. М. Андреев, В. С. Калиновский [и др.] // ФТП. – 2012. – Т. 46, вып. 7. – С. 952-959.
6. Исследование свойств солнечных элементов на основе $a-Si:H-p-i-n$ -структур с помощью спектроскопии полной проводимости / А.С. Гудовских А.С.Абрамов, А.В.Бобыль [и др.] // ФТП. – 2013. – Т. 47, вып. 8. – С. 1094-1101.
7. Anisotropic crystallite size analysis of textured nanocrystalline silicon thin films probed by X-ray diffraction / M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – P. 216-221.
8. Khalafalla M. A. H. Coherent states in a coupled quantum dot nanocrystalline silicon transistor / M. A. H. Khalafalla, Z. A. K. Durrani, H. Mizuta // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85, No 12. – P. 2262-2264.
9. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства / М.В. Хенкин, А. В. Емельянов, А. Г. Казанский [и др.] // ФТП. – 2013. – Т. 47, вып. 9. – С. 1283-1287.
10. Mazinov A. Quantum interactions of optical radiation with the defect centres in the tails of the forbidden band of amorphous materials / A. Mazinov, A. Shevchenko, V. Bahov // Optica Applicata. – 2014. – Vol. 44, No 2. – P. 327-335.
11. Получение слоев нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением из газовой фазы тетрафторида кремния / П. Г. Сенников, С. В. Голубев, В. И. Шашкин [и др.] // ФТП. – 2009. – Т. 43, вып. 7. – С. 1002-1006.
12. Влияние динамического режима адсорбции на импеданс композитных структур с пористым кремнием / А. Ю. Карлаш, Г. В. Кузнецов, С. В. Литвиненко [и др.] // ФТП. – 2010. – Т. 44, вып. 10. – С. 1387-1393.
13. Оптические и электрические свойства тонких пластин, изготовленных из нанокристаллических порошков кремния / Н. Н. Кононов, Г. П. Кузьмин, А. Н. Орлов [и др.] // ФТП. – 2005. – Т. 39, вып. 7. – С. 868-873.
14. Патент РФ № 2415079, Способ получения стабилизированных кластеров кремния / Л. А. Асланов, В. Н. Захаров, М. А. Захаров, А. В. Яценко. – 2011.
15. Наноструктурные порошки на основе порошковой технологии / А. С. Мазинов, А. И. Шевченко, В. М. Воскресенский, А. И. Куропаткин // 24-я Международная Крымская конференция «СВЧ-

техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2014)». Материалы конференции. – Севастополь. – 2014. – С. 740-741.

16. Богданов А. А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов / А. А. Богданов, Д. Дайнингер, Г. А. Дюжев // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 1-7.
17. Влияние структурной неоднородности на проводимость полупроводниковых материалов / В. А. Бахов, А. С. Мазинов, Е. А. Наздёркин, Л. Д. Писаренко // Электроника и связь – 2011. – Т. 4(63). – С. 11-14.
18. Исследование темновых характеристик фотоэлектрических преобразователей / А. С. Мазинов, А. И. Шевченко, В. А. Бахов [и др.] // Сборник научных трудов VI Международной научной конференции «Функциональная база нанoeлектроники». – Харьков – Крым. – 2013. – С. 282-285.

Мазінов А. С. Наноструктуровані напівпровідники, отримані порошковим методом / А. С. Мазінов, О. І. Шевченко, В. М. Воскресенський, В. С. Гурченко, М. І. Куропаткін, Є. І. Теруков, В. П. Афанасьєв // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія : Фізико-математичні науки. – 2014. – Т. 27 (66), № 2. – С. 107-114.

Проаналізовано перспективи використання нанокристалічного кремнію в сонячній енергетиці. Представлені мікрофотографії зразків нанокристалічного кремнію, отримані з використанням електронного мікроскопу. Показані температурні залежності провідності нанопорошкового кремнію з урахуванням тиску на порошок. Описано вольт-амперні характеристики для нанокристалічного кремнію.

Ключові слова: нанокристалічний кремній, плазмохімічний метод, наночастка.

Mazinov A. S. Nanostructured semiconductors obtained by the powder method / A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, V. M. Voskresensky, V. S. Gurchenko, A. V. Kuropatkin, E. I. Terukov, V. P. Afanasyev // Scientific Notes of Taurida National V. I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2014. – Vol. 27 (66), No 2. – P. 107-114.

The prospects for using nanocrystalline silicon in solar energy have been analysed. The method of plasmochemical synthesis has been taken as the primary technique because it is well-developed for the preparation of fullerene modifications and allows us to create pure powder nanosilicon, as well as composite materials based on fullerenes and fullerene-containing materials. As the original element the monocrystalline silicon has been taken, that was originally milled to the microcrystalline powder. After grinding micro- and macroparticles, with the average size of tens of microns, have been placed in the plasma, where they have been evaporated at the temperature of 8000-12000 °C. The final result has been obtained by plasma chemical reaction as the set of macro- and micro-particles having irregular shapes (Fig. 2, a) and columnar (tubular) structure (Fig. 2, b). The photomicrographs of nanocrystalline silicon samples, obtained using an electron microscope, have been presented. The possibility of using of the materials as active layers of nonlinear electronic devices has been tested on the current and temperature dependences. As the samples, the metal-semiconductor-metal structures that were formed by the compression have been used. For the convenience in measurements the installation has been made which has consisted the glass tube, contact group and clamping (Fig. 4). The nanomaterial has been placed in a tube and clamped on both sides of contacts with the ability to adjust the pressing force on the material (Fig. 4). The temperature dependence of the conductivity of silicon nanopowder has been shown taking into account the pressure on the powder. The current-voltage characteristics for nanocrystalline silicon have been described.

References

1. P. A. Storozhenko, *Nanotechnologies in Russia* **1-2**, 10 (2009).
2. P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E Rudenko., B. C. Thompson, *Polymer* **54**, 5267 (2013).
3. I. B. Zaharova, V. M. Ziminov, A. V. Nashchekin, Yu. S. Vainshtein, A. N. Aleshin, *Semiconductors* **37** (1), 107 (2008).
4. M. Sibinski, M. Jakubowska, K. Znajdek, M. Sloma, B. Guzowsky, *Optica Applicata* **XLI** (2), 375 (2011).

5. A. A. Andreev, V. M. Andreev, V. S. Kalinovsky, P. V. Pokrovsky, E. I. Terukov, *Semiconductors* **46** (7), 952 (2012).
6. A. S. Gudovskih, A. S. Abramov, A. V. Bobyl, V. N. Verbitskiy, K. S. Zelentsov, E. M. Ershenko, D. A. Kudryashov, S. A. Kudryashov, A. O. Monastyrenko, A. R. Terra, E. I. Terukov, *Semiconductors* **47** (8), 1094 (2013).
7. M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner, *Thin Solid Films* **450** (1), 216 (2004).
8. M. A. H. Khalafalla, Z. A. K. Durrani, H. Mizuta, *Applied Physics Letters* **85** (12), 2262 (2004).
9. M. V. Khenkin, A. V. Emelyanov, A. G. Kazanskii, P. A. Forsh, P. K. Kashkarov, E. I. Terukov, D. L. Orekhov, Roca i Cabarrocas P., *Semiconductors* **47** (9), 1283 (2013).
10. A. Mazinov, A. Shevchenko, V. Bahov, *Optica Applicata* **44** (2), 327 (2014).
11. P. G. Sennikov, S. V. Golubev, V. I. Shashkin, D. A. Pryakhin, M. N. Drozdov, B. A. Andreev, Yu. N. Drozdov, A. S. Kuznetsov, H.-J. Pohl, *Semiconductors* **47** (9), 1283 (2013).
12. A. Yu. Karlach, G. V. Kuznetsov, S. V. Litvinenko, Yu. S. Milovanov, V. A. Skryshevsky, *Semiconductors* **43** (7), 1002 (2009).
13. N. N. Kononov, G. P. Kuz'min, A. N. Orlov, O. V. Tikhonevitch, A. A. Surkov, *Semiconductors* **39** (7), 868 (2005).
14. L. A. Aslanov, V. N. Zaharov, M. A. Zaharov, A. V. Yatsenko, A method for producing stabilized silicon clusters, Patent of Russia № 2415079 (2011).
15. A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, V. M. Voskresensky, A. V. Kuropatkin, "Nanostructural semiconductors based on powder technology," in *Conference materials of 24th Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo '2014)*, Sevastopol, 740 (2014).
16. A. A. Bogdanov, D. Daidinger, G. A. Dyuzhev, *Technical Physics* **70** (5), 1 (2000).
17. V. A. Bahov, A. S. Mazinov, E. A. Nazderkin, L. D. Pisarenko, *Electronics and Communications* **4**(63), 11 (2011).
18. A. I. Shevchenko, V. A. Bahov, M. A. Bykov, in *Collection of scientific works of the VI International Scientific Conference "Functional Base of Nanoelectronics"*, Kharkov – Crimea, 282 (2013).

Received 07 September 2014.