

УДК 53.096, 53.097

## ТОКОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКОВОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Мазинов А. С., Шевченко А. И., Карпенко Н. И., Гурченко В. С.

CURRENT CHARACTERISTICS OF NANOCRYSTALLINE SILICON POWDER, PRODUCED BY HIGH-TEMPERATURE PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS

Mazinov A. S., Shevchenko A. I., Karpenko N. I., Gurchenko V. S.

Crimean Federal University named V.I. Vernadsky, Simferopol, Russia  
e-mail: mas@crimea.edu

*Abstract.* In this paper nanocrystalline silicon powder has been considered. It has been produced in the inert gas atmosphere at the temperature of 8000°–12000°C by plasma synthesis. This material consists of silicon microparticles with nanocrystals on their surface. The size of nanocrystals was in the range of 8–200 nm. For the electrical characteristics of the nanosilicon the special installation, which is able to change the pressure force on the powder, was made. The conductivity of the nc-Si increases exponentially with increasing temperature. The presented activation energies, according to the applied pressure to nanocrystalline silicon powder, showed growth. With the increase in the pressure force it can be seen a significant increase in current from the current-voltage characteristics which were the straight lines. This effect is due to strong enough porosity of the investigated material. The activation energies were at tenths–hundredths of electron volts. Resistivities varied greatly from the procedures for the preparation of powders and were 0.022–4500 ohm·cm. The explanation of silicon nanopowder conductivity has been presented. The obtained material has a high sensitivity to external influences, and its properties can be used to create some devices, such as sensors, detectors etc. Diffusion, saturation concentration, activation energy, diffusion coefficient, concentration profile, depth of location of p-n junction.

*Keywords:* nanocrystalline silicon, plasma-chemical synthesis, resistivity, activation energies, current-voltage characteristics.

### Введение

Развитие современной электроники нацелено, с одной стороны, на уменьшение размеров функциональных частей полупроводниковых приборов, а с другой — на уменьшение стоимости готовых устройств.

Использование немонокристаллических материалов позволяет ощутимо сократить стоимость производства прибора при незначительном ухудшении его характеристик по сравнению с использованием монокристаллического вещества. Уменьшение размеров функциональных элементов только ускоряет процесс перехода ко всё более мелкокристаллическим материалам.

Нанокристаллический кремний может быть получен как в виде плёнок [1, 2], так и в виде порошка [3–6]. Свойства плёнок гидрорегенизированного nc-Si достаточно хорошо изучены.

Нанокристаллический кремний применяется в области солнечной энергетики как в виде нанокристаллов в аморфной матрице, так и плёнок с различной долей кристаллической фазы в комбинации с плёнками гидрорегенизированных микрокристаллического и аморфного кремния [7–11]. А получение порошкового нанокремния является достаточно новой методикой, и такие образцы нанопорошка требуют детального изучения.

Мазинов Алим Сеит-Аметович, канд. техн. наук, доцент кафедры радиофизики и электроники Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского; e-mail: mas@crimea.edu

Шевченко Алексей Иванович, ассистент кафедры радиофизики и электроники Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского; e-mail: shevshenkoai@cfuv.ru

Карпенко Николай Иванович, канд. техн. наук, доцент кафедры теоретической физики и физики твёрдого тела Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского; e-mail: weber-123@mail.ru

Гурченко Владимир Сергеевич, студент бакалавриата Физико-технического института Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского; e-mail: gurchenko\_v@mail.ru

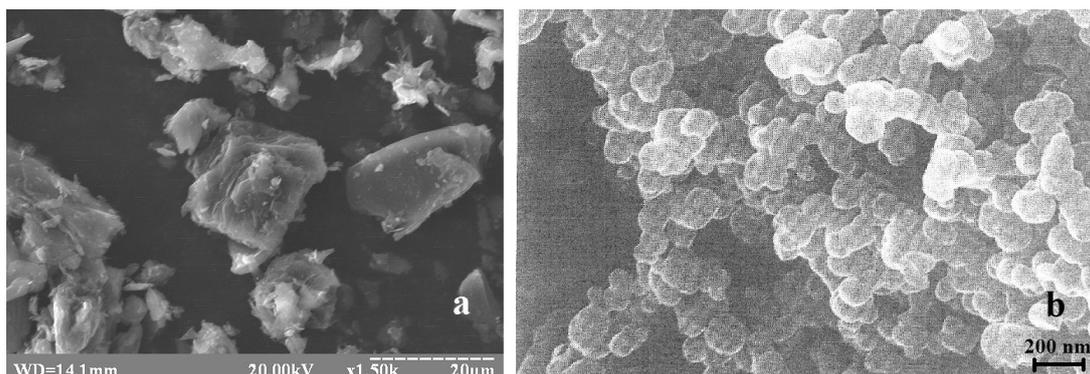


Рис. 1. Частицы нанокристаллического кремния, полученного методом высокотемпературного плазмохимического синтеза (а) и их поверхность (б)

### 1. Исследованный материал

Один из способов получения нанопорошков кремния — применение методик для производства фуллеренсодержащего вещества. Это метод высокотемпературного плазмохимического синтеза.

Нанопорошок кремния образовывается при температурах  $8\,000^{\circ}$ – $12\,000^{\circ}$  °С и разделяется по фракциям в зависимости от размера частиц [12, 13]. Более подробно метод описан в [12, 14]. Полученный порошок хранился в пластиковых контейнерах в среде аргона.

Нанокристаллический кремний представлял собой порошок из микрочастиц с нанокристаллическими включениями на поверхности со средним размером 20–40 нм (рис. 1).

### 2. Установка для исследования электрических характеристик порошковых материалов

Одними из важнейших характеристик материалов для использования в полупроводниковых приборах являются их электрические зависимости, среди которых удельное сопротивление, энергия активации.

Для удобного исследования температурных зависимостей проводимости и вольт-амперных характеристик полученных веществ был изготовлен специализированный держатель, представленный на рис. 2.

Исследуемые материалы засыпались в стеклянный контейнер (рис. 3), представляющий собой толстостенную цилиндрическую трубку с полостью тонкого поперечного сечения (диаметром 0,8–1 мм).

Далее контейнер с порошком зажимался в держателе. В качестве зажимов использовались медные и алюминиевые контакты с тол-

щиной поперечного сечения, равной диаметру внутреннего сечения трубки. Такая контактная система плотно соприкасалась с образцом по всей площади внутреннего сечения, не давая просочиться порошку.

В верхней части установки строго горизонтально располагалась площадка, на которую помещался груз известной массы. Исходя из массы груза, рассчитывалось давление, прикладываемое к материалу.

### 3. Температурные зависимости проводимости и энергия активации

Установка в сборе помещалась в термостабилизированный шкаф с автоматическим управлением. Для уменьшения влияния температурного гистерезиса измерение проводилось в прямом (поднятие температуры) и обратном (естественное охлаждение) направлениях при периодах 4–6 ч. Для выбранных образцов период измерения увеличивался до 8 ч с выдержкой образца в термостабилизированном шкафу до 10 ч.

Построенные зависимости удельной проводимости для нанокристаллического кремния от обратной температуры представляют собой экспоненциально убывающие кривые (рис. 4а). Увеличение прикладываемого давления показало ожидаемые результаты: с его увеличением удельная проводимость образцов увеличивается (рис. 4б).

После нахождения зависимостей проводимости от температуры были получены зависимости энергии активации от прикладываемого давления. В целом, энергия активации возрастает с увеличением прикладываемого давления, средние её значения составляют 0,04

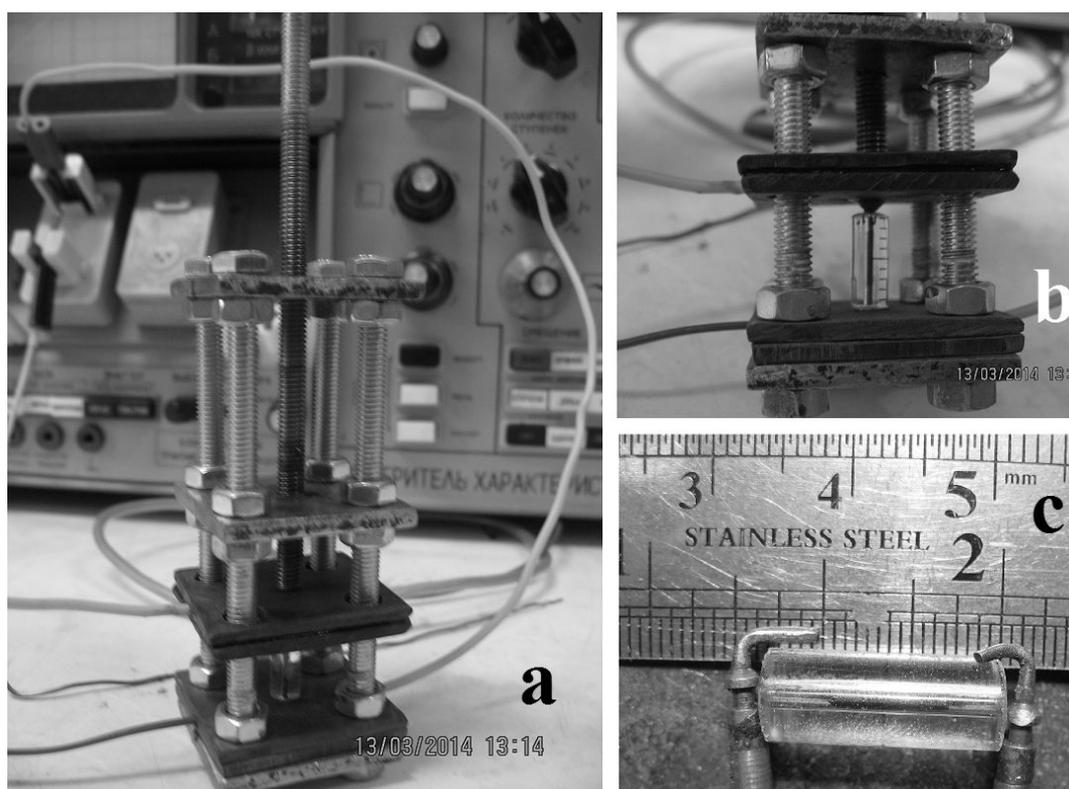


Рис. 2. Установка для исследования электрических характеристик полученных порошков (а), помещённый в держатель контейнер с порошком (б) и заполненный контейнер с контактной системой

эВ при 0 МПа, 0,05 эВ при 18 МПа, 0,09 эВ при 27 МПа и 0,12 эВ при 35 МПа.

#### 4. Вольт-амперные характеристики

Дальнейшим изучением электрических свойств порошкового  $\text{nc-Si}$  было исследование его вольт-амперных характеристик при разном давлении на порошок. Свойства порошка изучались при следующих давлениях: 28,7 МПа, 17,8 МПа, 9,3 МПа и 0 МПа.

Вольт-амперные характеристики порошкового нанокристаллического кремния были получены с использованием измерителя характеристик полупроводниковых приборов Л2-56 и описанной выше установки. Зависимости силы тока от напряжения показали прямую пропорциональность, при этом сопротивление порошка уменьшалось с увеличением приложенного к нему давления (рис. 5).

Для образцов нанокристаллического порошкового кремния были получены удельные сопротивления, которые в зависимости от типа образца варьировались в достаточно широких пределах (0,022–4500 Ом·см). Широкий диапазон удельных сопротивлений  $\text{nc-Si}$

связан с различными условиями получения разных партий материала, влияющих на размер образующихся кристаллитов.

Основываясь на исследовании температурных зависимостей проводимости и вольт-амперных характеристик, полученных при разном прикладываемом к образцу порошка нанокристаллического кремния давлении, можно судить о природе электропроводности данного вещества.

По-видимому, увеличение силы тока при приложении большего давления свидетельствует о прыжковой проводимости между кристаллитами. Прыжковая проводимость, с учётом величины кристаллитов, может быть как по локализованным, так и по делокализованным состояниям. Тем не менее, следует также учитывать и температурный рост концентрации свободных носителей заряда, сходный с таковым и для исследованных нами ранее плёнок аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния, полученных методом магнетронного напыления [15], где нет такого явного наличия кристаллитов.

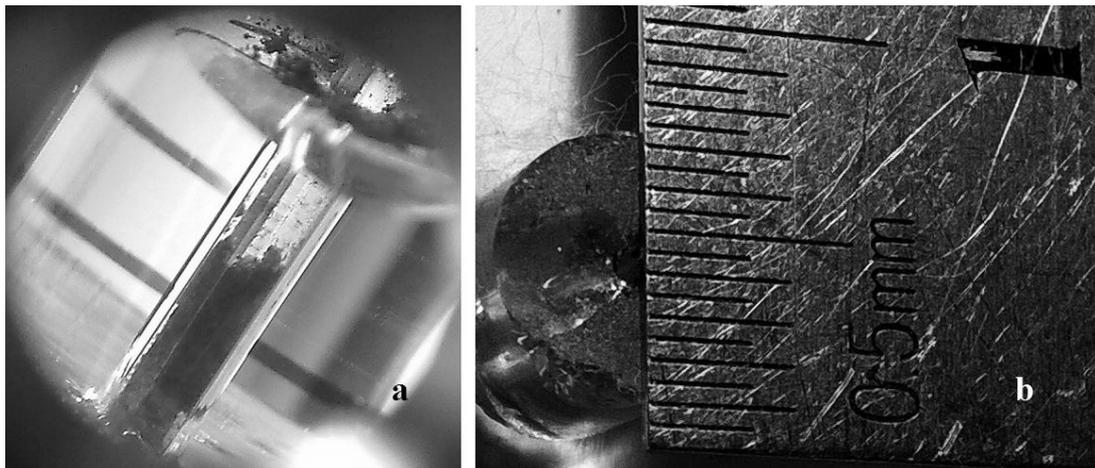


Рис. 3. Контейнер с образцом нанопорошкового вещества: продольное расположение (а) и поперечное сечение (б)

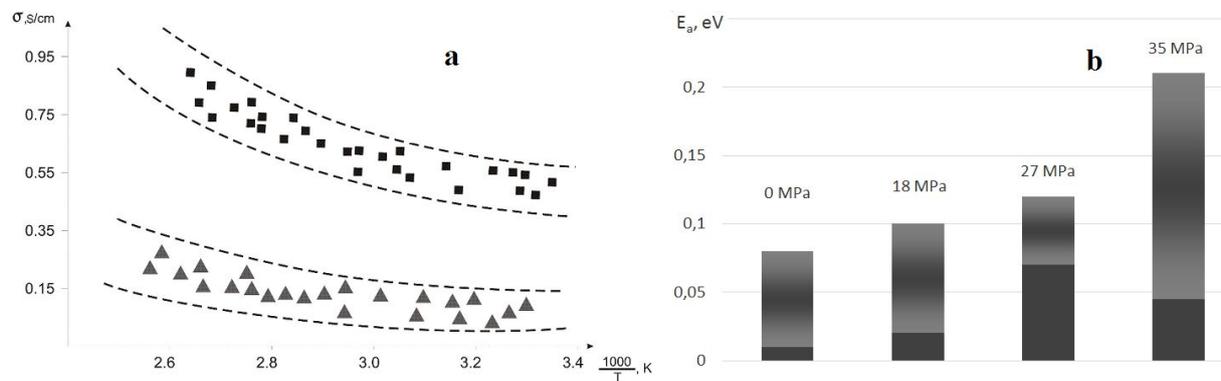


Рис. 4. а) Удельная проводимость образца нанокристаллического кремния в зависимости от температуры; б) Зависимости энергии активации от прикладываемого давления

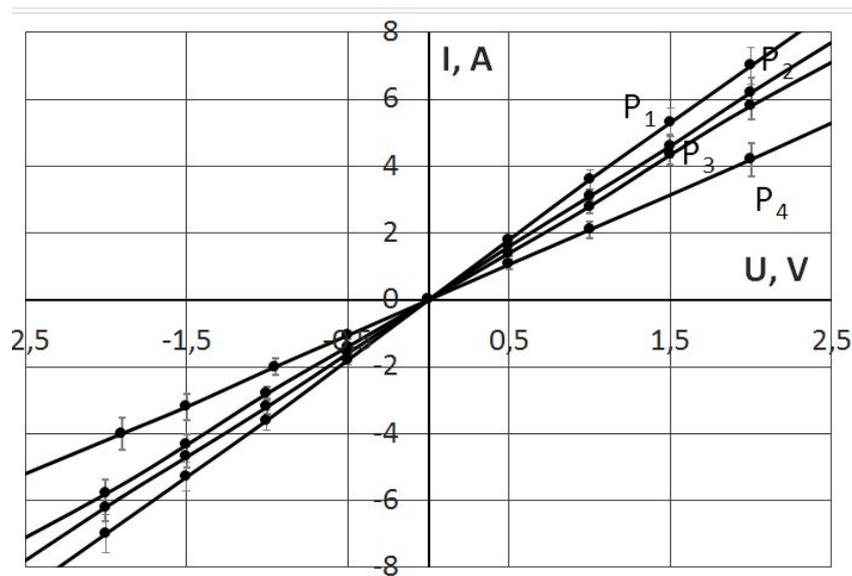


Рис. 5. ВАХ образца порошка nc-Si, полученные при разном давлении:  $p_1 = 28,7$  МПа,  $p_2 = 17,8$  МПа,  $p_3 = 9,3$  МПа,  $p_4 = 0,0$  МПа

### Заключение

Были рассмотрены образцы наноструктурированного порошкового кремния, полученного методом высокотемпературного плазмохимического синтеза. Размер нанокристаллитов составлял 8–200 нм.

Свойства нанокристаллического кремния, в отличие от монокристаллического, при разных условиях получения могут варьироваться в достаточно широких пределах. В частности, удельные сопротивления исследованных образцов лежали в диапазоне 0,022–4500 Ом·см.

Проведенные исследования температурных зависимостей проводимости для нанопорошкового кремния показали его полупроводниковые свойства. Полученные энергии активации с увеличением приложенного давления к порошку показали рост.

Большой разброс параметров, таких как энергии активации, связан с высокой пористостью материала. Поэтому порошок нанокристаллического кремния гигроскопичен и весьма чувствителен к неконтролируемым внешним факторам. Данное свойство в дальнейшем можно будет использовать для создания соответствующих датчиков, сенсоров и т.д.

### Литература

1. Сенников П.Г., Голубев С.В., Шашкин В.И. [и др.]. Получение слоев нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением из газовой фазы тетрафторида кремния // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 7. С. 1002–1006.
2. Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда // ПЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 7. С. 89–94.
3. Ефремов М.Д., Аржанникова С.А., Володин В.А. [и др.]. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2. Вып. 2. С. 51–60.
4. Карлаш А.Ю., Кузнецов Г.В., Литвиненко С.В. [и др.]. Влияние динамического режима адсорбции на импеданс композитных структур с пористым кремнием // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 10. С. 1387–1393.
5. Кононов Н.Н., Кузьмин Г.П., Орлов А.Н. [и др.]. Оптические и электрические свойства тонких пластин, изготовленных из нанокристаллических порошков кремния // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 7. С. 868–873.
6. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашиник О.Н. [и др.]. Способ получения кремния высокой

чистоты: пат. 2497753 Российская Федерация. 2013.

7. Wronski C.R., Collins R.W. Phase engineering of a-Si:H solar cells for optimized performance // Solar Energy. 2004. Vol. 77. Pp. 877–885.
8. Juneja S., Sudhakar S., Khonina S.N. [et al.]. Nanocrystalline Silicon Thin Films and Grating Structures for Solar Cells // Proceedings of SPIE. 2016. Vol. 9807. 98070F.
9. Lee J.E., Ahn S.K., Park J.H. [et al.]. Boron-doped hydrogenated silicon carbide alloys containing silicon nanocrystallites for highly efficient nanocrystalline silicon thin-film solar cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2015. Vol. 23. Iss. 12. Pp. 1715–1723.
10. Seif J.P., Descoedres A., Nogay G. [et al.]. Strategies for Doped Nanocrystalline Silicon Integration in Silicon Heterojunction Solar Cells // IEEE Journal of Photovoltaics. 2016. Vol. 6. Iss. 5. Pp. 1132–1140.
11. Touati H., Amiri B., Sebbak A.C. [et al.]. A numerical simulation of the effect of buffer layer band gap on the performances of nc-Si : H based solar cells // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2016. Vol. 8. Iss. 2. 02008.
12. Мазинов А.С., Шевченко А.И., Воскресенский В.М. [и др.]. Наноструктурированные полупроводники, полученные порошковым методом // Учёные записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Физико-математические науки». 2014. Т. 27 (66). № 2. С. 107–114.
13. Мазинов А.С., Шевченко А.И., Воскресенский В.М., Куропаткин А.И. Наноструктурированные полупроводники на основе порошковой технологии // Материалы 24-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2014)». Севастополь. Изд-во Вебер, 2014. С. 740–741.
14. Мазинов А.С., Шевченко А.И., Воскресенский В.М. [и др.]. Кремнийуглеродные структуры для современной микро- и наноэлектроники // Материалы 25-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2015)». Севастополь. Изд-во Вебер, 2015. С. 689–690.
15. Бахов В.А., Мазинов А.С., Наздёркин Е.А., Писаренко Л.Д. Влияние структурной неоднородности на проводимость полупроводниковых материалов // Электроника и связь. 2011. Т.4 (63). С. 11–14.

### References

1. Sennikov P.G., Golubev S.V., Shashkin V.I. [et al.]. Fabrication of nanocrystalline silicon layers by plasma enhanced chemical vapor deposition

- from silicon tetrafluoride. *Semiconductors*, 2009, vol. 43, iss. 7, pp. 968–972.
2. Pevtsov A.B., Feoktistov N.A. Plyonki nanokristallicheskogo kremniya, poluchennyye metodom mikrovolnovogo plazmohimicheskogo gazofaznogo osazhdeniya v usloviyah impulsnoy modulyatsii moschnosti razryada [Nanocrystalline silicon films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition in the discharge power width modulation]. *Pisma v ZhTF* [Letters to the JTPH], 2002, vol. 28, iss. 7, pp. 89–94.
  3. Yefremov M.D., Arzhannikova S.A., Volodin V.A. [et al.]. Nanometrovyye klasteri i nanokristally kremniya [Nanometer clusters and silicon nanocrystals]. *Vestnik NGU. Seriya: Fizika* [Vestnik of NGU. Series: Physics]. 2007, vol. 2, iss. 2, pp. 51–60.
  4. Karlach A.Yu., Kuznetsov G.V., Litvinenko S.V. [et al.]. The effect of the dynamic adsorption mode on impedance of composite structures with porous silicon. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, iss. 10, pp. 1387–1393.
  5. Kononov N.N., Kuz'min G.P., Orlov A.N. [et al.]. Optical and electrical properties of thin wafers fabricated from nanocrystalline silicon powder. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, iss. 7, pp. 868–873.
  6. Gribov B.G., Zinovyev K.V., Kalashnik O.N. [et al.]. *Sposob polucheniya kremniya vysokoy chistoty* [A method for producing high purity silicon]. Pat. 2497753 Rossiyskaya Federatsiya, 2013.
  7. Wronski C.R., Collins R.W. Phase engineering of a-Si:H solar cells for optimized performance. *Solar Energy*, 2004, vol. 77, pp. 877–885.
  8. Juneja S., Sudhakar S., Khonina S.N. [et al.]. Nanocrystalline Silicon Thin Films and Grating Structures for Solar Cells. *Proceedings of SPIE*, 2016, vol. 9807, 98070F.
  9. Lee J.E., Ahn S.K., Park J.H. [et al.]. Boron-doped hydrogenated silicon carbide alloys containing silicon nanocrystallites for highly efficient nanocrystalline silicon thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015, vol. 23, iss. 12, pp. 1715–1723.
  10. Seif J.P., Descoeurdes A., Nogay G. [et al.]. Strategies for Doped Nanocrystalline Silicon Integration in Silicon Heterojunction Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016, vol. 6, iss. 5, pp. 1132–1140.
  11. Touati H., Amiri B., Sebbak A.C. [et al.]. A numerical simulation of the effect of buffer layer band gap on the performances of nc-Si : H based solar cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2016, vol. 8, iss. 2, 02008.
  12. Mazinov A.S., Shevchenko A.I., Voskresenskiy V.M. [et al.]. Nanostrukturirovannyye poluprovodniki, poluchennyye poroshkovym metodom [Nanostructured semiconductors obtained by the powder method]. *Uchonyye zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Seriya "Fiziko-matematicheskiye nauki"* [Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. Series "Physics and Mathematics Sciences"]. 2014, vol. 27 (66), no. 2, pp. 107–114.
  13. Mazinov A.S., Shevchenko A.I., Voskresenskiy V.M. [et al.]. Kremniyuglerodnyye struktury dlya sovremennoy mikro- i nanoelektroniki [Silicon-carbon structures for modern micro- and nanoelectronics]. *Materialy 25-y Mezhdunarodnoy Krymskoy Konferentsii "SVCh-tehnika i telekommunikatsionnyye tekhnologii (KryMiKo'2015)"* [25th International Crimean Conference Microwave & Telecommunication Technology (CriMiCo'2015). Conference Proceedings]. Sevastopol, Veber Publ., 2015, pp. 689–690.
  14. Mazinov A.S., Shevchenko A.I., Voskresenskiy V.M., Kuropatrin A.I. Nanostrukturnyye poluprovodniki na osnove poroshkovoy tehnologii [Nanostructural semiconductors based on powder technology]. *Materialy 24-y Mezhdunarodnoy Krymskoy Konferentsii "SVCh-tehnika i telekommunikatsionnyye tekhnologii (KryMiKo'2014)"* [24th International Crimean Conference Microwave & Telecommunication Technology (CriMiCo'2014). Conference Proceedings]. Sevastopol, Veber Publ., 2014, pp. 740–741.
  15. Bahov V.A., Mazinov A.S., Nazdyorkin Ye.A., Pisarenko L.D. Vliyaniye strukturnoy neodnorodnosti na provodimost poluprovodnikovyykh materialov [The impact of structural heterogeneity on the conductivity of semiconductor materials]. *Elektronika i svyaz* [Electronics & Communications]. 2011, vol.4 (63), pp. 11–14.