

УДК 539-022.532

Кузнецов Г.В., д.ф.-м.н., проф., Тіщенко І.Ю.,
аспірант, Ботурчук Є.Я., аспірант.

Фізичні властивості нанопорошку, отриманого в плазмі з прекурсору SiH₄

В даній роботі описано фізичні властивості нанопорошку кремнію, отриманого за допомогою трансформаторного плазмотрона, шляхом розкладу газу моносилана. Для порівняльної оцінки якості отриманого порошку приводиться порівняння досліджуваних характеристик з характеристиками мікронного порошку промислового кремнію, що використовується при виготовленні фотоелектричних перетворювачів.

Ключові слова: Нанопорошок, кремній, імпеданс-спектроскопія, ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням, Раманівський спектр.

Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова
4д, e-mail: ihor.t@i.ua

G.V. Kuznetsov, Ph. D., I.Y. Tishchenko, post
graduate student, E.Y. Boturchuk, post graduate
student.

Physical properties of nanopowder obtained from SiH₄ in plasma

This article describes physical properties of silicon nanopowder, that was obtained using transformer plasma system, by SiH₄ decomposition. For the powder quality evaluation, properties of the obtained powder were compared with commercial Si powder properties, such commercial Si is used for solar cells production.

Key words: Nanopowder, silicon, impedance spectroscopy, FTIR spectroscopy, Raman spectra.

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
03680, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: ihor.t@i.ua

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Скришевський В.А.

1 Вступ

Нанокристалічний кремній (nc-Si) є формою поруватого кремнію. Це алотропна форма кремнію з паракристалічною структурою, подібною до структури аморфного кремнію. Вони відрізняються тим, що nc-Si має дуже маленькі зерна, які зосереджені в аморфній фазі. Поняття «нанокристалічний кремній» відноситься до матеріалів, що знаходяться в перехідній області між аморфним і кристалічним кремнієм.

Основне застосування такого матеріалу відноситься до тонкоплівкових ФЕП. nc-Si має таку ж ширину забороненої зони, що і в звичайного кристалічного кремнію. Його можна застосовувати для виготовлення тандемних приладів з кількома переходами.

В даній роботі розглянуто фізичні властивості нанокристалічного кремнію, отриманого шляхом розкладу SiH₄ в струмені плазми. В якості джерела плазми використовується трансформаторна плазмова система. Переваги такого типу плазмотрону в тому, що в ньому не використовуються металічні електроди, як і в ВЧ плазмотронах, що виключає

додаткове потрапляння сторонніх домішок при процесі отримання порошку.

2 Експериментальна частина

Трансформаторний плазмотрон це прилад який створює індукційні (безелектродні) низькочастотні розряди. В таких приладах для забезпечення зв'язку між первинною індукційною обмоткою і замкнутим газовим розрядом, використовується стрижень з магнітного матеріалу [1].

Принципова схема трансформаторного плазмотрона наведена на рис. 1. Первинна обмотка має 4...8 витків, живлення забезпечується за допомогою електромагнітного генератора або тиристорного перетворювача, частотою 10³...10⁴ Гц. Магнітопровід (ферит або трансформаторне залізо) зв'язує загальним магнітним ланцюгом витки первинної обмотки та тороїдальну камеру, в якій виникає плазма – вторинний виток електричної схеми. Для полегшення генерації розряду в тороїдній камері створюється форвакуум з тиском 10⁻¹...10⁻² мм рт. ст.

Газ SiH₄ використовувався в якості прекурсору для отримання нанорозмірного

порошку кремнію. SiH_4 подавався в струмінь аргонної плазми всередині тороїдальної камери. Реакція розкладу моносилану досить проста й потребує мінімальних затрат енергії для її проведення (моносилан розкладається на повітрі).

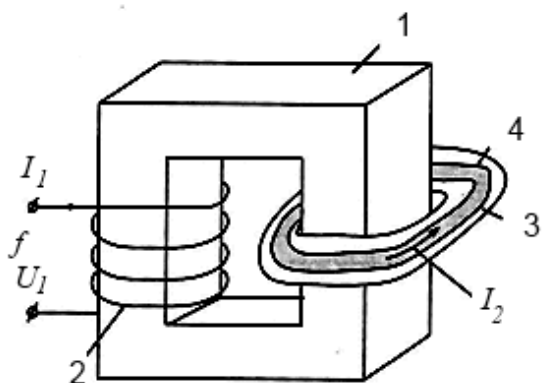
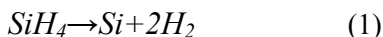


Рис. 1 Принципова схема трансформаторного плазмотрона: 1 – магнітопровід; 2 – витки первинної обмотки; 3 – тороїдальна розрядка камера; 4 – плазма трансформаторного розряду

Після проходження через плазму утворюється нанорозмірний порошок кремнію, який має високу температуру, проте не окислюється завдяки атмосфері аргону. Порошок збирається за допомогою послідовно з'єднаних циклону та рукавного фільтра. Тривимірна модель експериментальної установки приведено на рис. 2.

Для оцінки якості отриманого нанорозмірного порошку кремнію було проведено певні аналізи. Для аналізу хімічного складу і будови твердих речовин використовувалося вимір оптичного спектру поглинання в інфрачервоній області ($400-4000 \text{ см}^{-1}$). Спектроскопія повного імпедансу в рамках методу еквівалентних схем дозволяє розділити вклад в електропровідність від об'єму зерна, поверхні і міжкристалітних меж розділу. Методом імпедансної спектроскопії в єдиному експерименті можна отримати інформацію, що стосується діелектричних і транспортних властивостей поруватих матеріалів. Дослідження раманівських спектрів дозволяє отримати інформацію про хімічний склад матеріалу.

З метою отримання більш чіткого розуміння отриманих результатів, характеристики

отриманого нанорозмірного порошку були порівняні з аналогічними характеристиками для промислового кремнію сонячної якості.

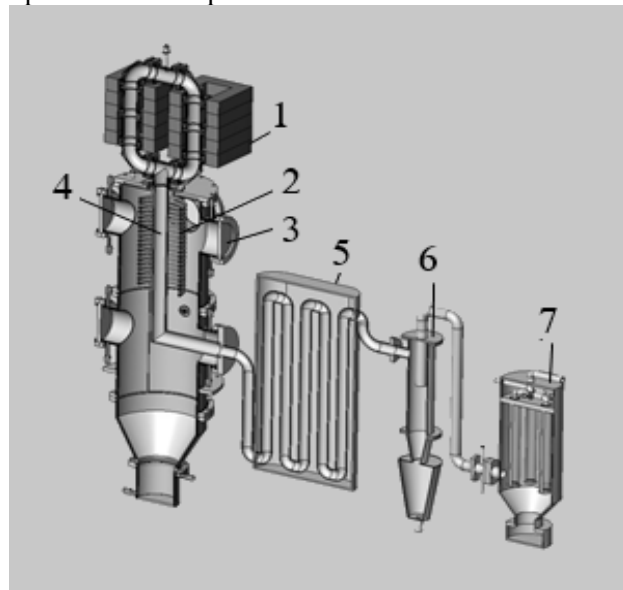


Рис. 2 Тривимірна модель експериментальної установки: 1 – Трансформаторний плазмотрон; 2 – Індуктор; 3 – Оглядове вікно; 4 – Плазмохімічний реактор; 5 – Коагулятор; 6 – Циклон; 7 – Рукавні фільтри

Згідно даних електронної мікроскопії середній розмір частинок, отриманого порошку складає 18 нм.

3 Аналіз отриманих результатів

3.1 Спектроскопія повного імпедансу

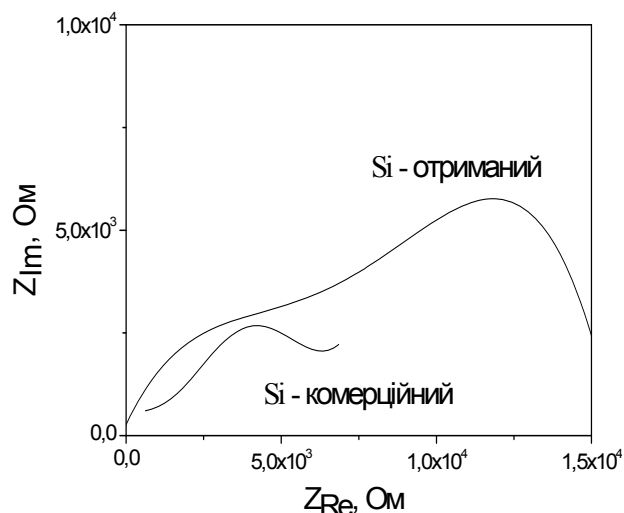


Рис. 3 Годографи повного імпедансу

На рисунку 3 наведено годографи повного імпедансу. Відсутність чітко виражених напівкіл пояснюється виводом сумарного загального комплексного опору без чіткого розділення на

границі розділу та об'єм зерна у вигляді тих же напівкіл. Відмінність напівкіл від сферичної форми пояснюється неоднорідністю кристалітів та міжзеренних проміжків.

Залежності мають схожий характер, включаючи значення рухливості носіїв у міжзеренних проміжках, а також параметри еквівалентної схеми зразків. Слід відмітити, що для об'ємного переносу заряду уявна частина опору зразку отриманого нанопорошку, краще проявляється, ніж у порівняльного порошку сонячного кремнію. Можна припустити, що транспорт в основному відбувається через міжзеренні прошарки.

3.2 ІЧ спектри пропускання

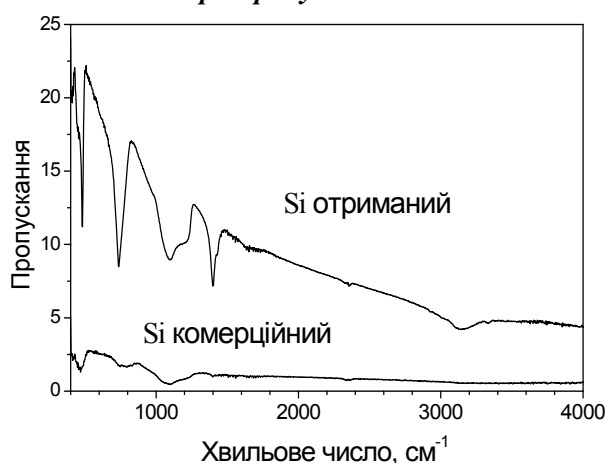


Рис. 4 ІЧ спектри пропускання

В досліджуваному діапазоні в ІЧ спектрах отриманого зразку ідентифікуються смуги поглинання: ($\lambda_1=480 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_2=720 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1=1100 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1=1220 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1=1400 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1=1650 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1=2350 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1=3200 \text{ см}^{-1}$), які є характерними для кристалічного кремнію і обумовлені зв'язками атомів кремнію з атомами водню, кисню та гідроксильними групами ОН [2].

Коливання при 480 см^{-1} відповідають деформаційним коливанням качання структурних містків Si-O-Si [3].

Широка смуга поглинання при $1050\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$ обумовлені поперечно-повздовжними валентними коливаннями зв'язків Si-O-Si в SiO_x ($0 < x < 2$), що свідчить про формування на поверхні нанокристалітів кремнію окислених ділянок.

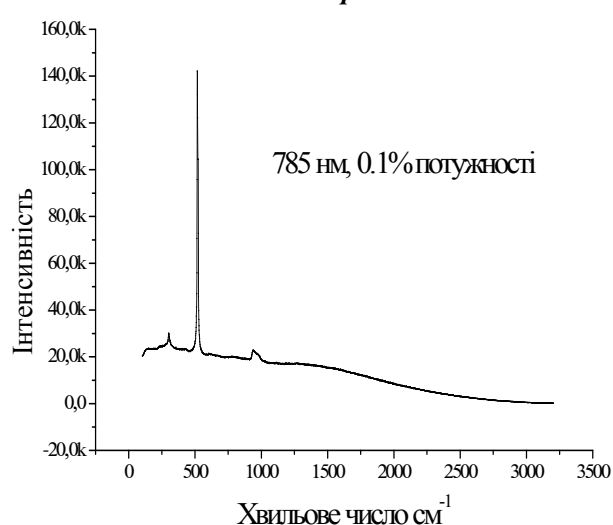
Смуги поглинання при 1400 см^{-1} та 1650 см^{-1} є характерною ознакою наявності координаційно зв'язаної гідратованої води.

Смуга поглинання при 2350 см^{-1} - повздовжніми валентними коливаннями молекул кисню й кремнію, об'єднаних в структуру типу O₃-Si.

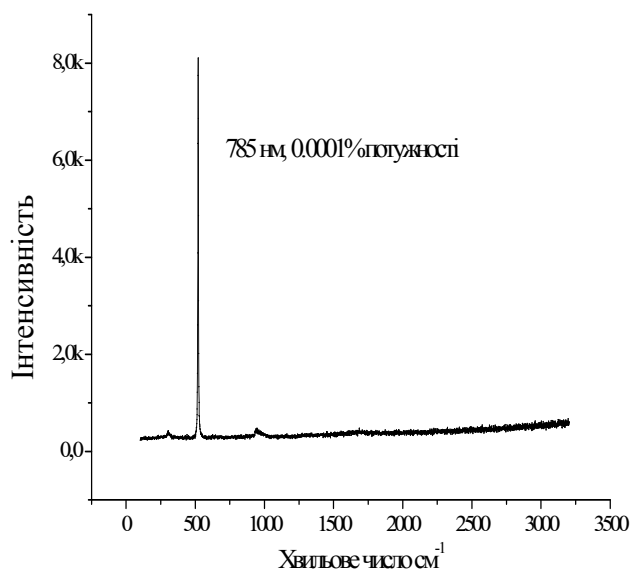
Широку смугу поглинання ($3000\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$) зазвичай пов'язують з деформаційними коливаннями адсорбованих на поверхні кристалітів кремнію молекул води. Очевидно, що вплив водних парів атмосфери призводить до гідратації поверхні нанокристалітів кремнію і є основною причиною появи смуг поглинання гідроксильних груп О-Н та адсорбованих молекул води.

Помітну смугу поглинання на 700 см^{-1} утворюють групи SiH (маятникові коливання) і менш явну смугу на 1650 см^{-1} утворюють деформаційні коливання молекулярної адсорбованої води (у c-Si).

3.3 Раманівські спектри



а



б

Рис. 4 Раманівські спектри: а) – для отриманого нанорозмірного порошку; б) – для комерційного порошку кремнію.

Раманівські спектри для досліджуваного зразку та для порівняльного дають майже однакові результати в плані присутності на спектрах характерних піків.

В обох випадках для збудження використовувався лазер 785 нм.

Найбільш чітко вираженим є пік при 520см^{-1} , що відповідає недеформованому монокристалічному кремнію (100). Пік в області 302 см^{-1} може відповідати аморфному кремнію, для якого є характерним пік в області 300 см^{-1} , а також може належати недеформованому монокристалічному Si (100) [4]. Пік при 943 см^{-1} свідчить про присутність карбонатних аніонів [5].

4 Висновки

Аналіз отриманих результатів свідчить про ефективність методу отримання нанорозмірного кристалічного кремнію в плазмі, шляхом розкладу газоподібного моносилану. Зокрема аналіз раманівських спектрів свідчить про очевидне домінування в обох досліджуваних зразках монокристалічного Si з кристалографічною орієнтацією (100). Існує певна ймовірність присутності незначної

кількості аморфної фази кремнію в отриманому продукті.

Аналіз годографів повного імпедансу показав, що для вибраних методів синтезу отримані зразки нанокристалічного кремнію мають приблизно однакові значення об'ємного електричного опору $-1-1,5\text{ кОм}$.

В ІЧ-спектрах виявлені смуги поглинання, характерні для кристалічного кремнію і обумовлені зв'язками атомів кремнію з атомами водню, кисню та гідроксильними групами. Відмічено формування на поверхні нанокристалітів кремнію окислених ділянок.

Спектри ІЧ пропускання свідчать про велику реакційну здатність отриманого порошку кремнію, присутні піки поглинання свідчать про реакцію кремнію з молекулами, присутніми в повітрі. Така висока реакційність є характерною для нанорозмірного кремнію.

Присутність слідів вуглецю може бути викликана специфікою пробоподготовки, або ж реакцією з вуглецевими речовинами в повітрі.

Раманівські спектри свідчать про присутність саме кристалічного кремнію в кінцевому продукті, а не аморфного.

Список використаних джерел

1. *Cherednichenko V.S., Anshakov A.S., Kuzmin M.G.* Plasma electrotechnical devices.– Novosibirsk: NGTU, 2011.– 423 p. (in Russian)
2. *Skryshevskiy V.A., Tolstoy V.P., Chernyshova I.* Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films.– N.J.: John Wiley, 2003.– 710 p.
3. *Karlash A.Y., Kuznetsov G.V., Litvinenko S.V., Milovanov Y.S., Skryshevskiy V.A.* Influence of dynamic absorbance regime on the impedance of the composite structures with porous Si // Physics and technics of semiconductors.– 2010.– 44.– N 10.– P 1387-1393. (in Russian)
4. *Maha M Khayat, Godsway K Banini, David G Hasko, M Munawar Chaudhri* Raman microscopy investigations of structural phase transformations in crystalline and amorphous silicon due to indentation with a Vickers diamond at room temperature and at 77K // Journal of physics D: Applied Physics.– 36.– 2003.– P 1300-1307.
5. *Bocchini S., Morlat-Therias S., Gardette J.L., Camino G.* Influence of nanodispersed hydrotalcite on polypropylene photooxidation // European Polymer Journal.– 2008.– P 3473-3481.

Надійшла до редколегії 20.09.13