УДК 53

Кремний в микро- и наноструктурах

Кроткевич Д.Г., Буйлук А.О., Мустахиева Д.А.

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Научный руководитель: профессор, д.пед.н. Г.В. Ерофеева

E-mail: mustakhievadi@mail.ru, dimka.kro@gmail.ru, buyluk97@mail.ru

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что переход размеров структурных элементов вещества в диапазон намного меньше обычного кристаллического, где в частице содержится несколько десятков либо сотен атомов приводит к существенным изменениям свойств самого вещества. Ярким примером влияния размера на свойства служит нано-кремний. В данной работе приведены кристаллические решетки кремния, параметры решеток, зона Бриллюэна и поверхность Ферми. Представлена таблица сравнительных характеристик свойств кремния в микро и нано структурах. Уменьшение размеров кристалла кремния до нескольких сотен атомов делает его совершенно новым материалом, который обладает новыми свойствами как электронными, так и фотофизическими. Указано влияние квантового размерного эффекта на свойства нано-кремния, рассмотрены применение и способы получения.

Ключевые слова: кремний, микроструктура, наноструктура, размерный эффект, свойства, применение, получение.

Silicon properties in micro- and nanostructures

Krotkevich D.G., Byiluk A.O., Mustahieva D.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russian Federation

Scientific supervisor: Prof., Dr. Erofeeva G. V., Corresponding member (number of diploma-6051)

E-mail: mustakhievadi@mail.ru, dimka.kro@gmail.ru, buyluk97@mail.ru

An experimental and theoretical research shows: if the size of structure element of matter is much less than usual crystalline size it leads to significant changes in properties of matter itself. In this article have been observed crystalline lattices (direct and reciprocal) of silicon, parameters of lattices, Brillouin zone, Fermi surface. The difference in physical properties between micro- and nanostructured silicon are shown in table. If crystalline consist only a several hundreds atoms, that makes silicon a material with new properties such an electronic and photophysical. This work shows how quantum dimensional effect affects on silicon properties. Producing and usage are observed.

Keywords: silicon, Brillouin zone, Fermi surface, direct and reciprocal lattice of silicon, quantum dimensional effect.

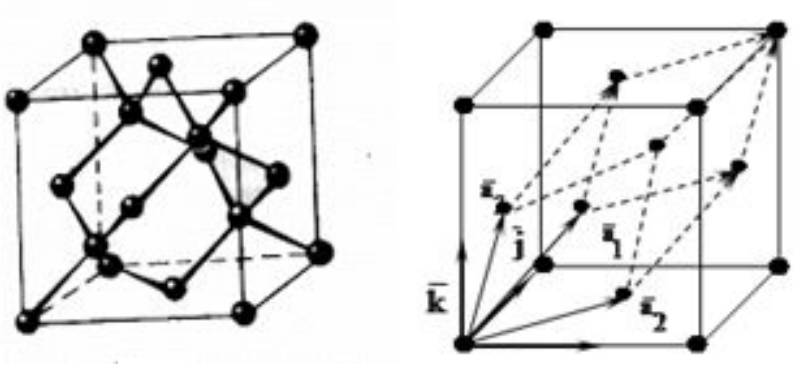
Краткая информация о кремнии

Кремний (Si) – химический элемент, расположенный под номером 14 в периодической таблице Менделеева. Имеет структурное строение - $3s^2 3p^2$, с соответствующим типом гибридизации - sp^3. Атомы кристаллизуются в кубическую гранецентрированную пространственную решетку [1].

Кристаллический кремний имеет решетку подобную алмазной. Базис, состоящих из двух атомов с координатами 0,0,0, и ¼,¼,¼, относится к примитивной г.ц.к. ячейке. Атомы кремния расположены в тетраэдрической координации, соответственно каждый атом имеет четыре ближайших соседа. Постоянная решетки имеет 5.43 Å , а постоянная обратной решетки определена по формуле 1.

$$a_2 = \frac{2\pi}{a_1} = \frac{2\pi}{5.43} \approx 1.16 \text{ Å} \qquad (1)$$

На рисунке 1 показана прямая и обратная решетки кремния.



а б

Рис.1. Прямая (а) и обратная (б) решетки кремния.

Электрические свойства кремния напрямую зависят от зонной структуры полупроводников. Схема зоны Бриллюэна показана на рисунке 2.

На данной схеме используются общепринятые обозначения точек и осей симметрии:

- Точка Г – центр зоны Бриллюэна с координатами $\frac{2\pi}{a}$ (0,0,0);
- Точки L с координатами $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ – пересечение осей ‹111› (линия Λ) с гранями зоны;
- Точки X с координатами $\frac{2\pi}{a}$ (0,0,1) – пересечение осей ‹100› (линия Δ) с гранями зоны;

- Точка K с координатами $\frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},0\right)$ – пересечение осей ‹110› (линия Σ) с краями зоны.

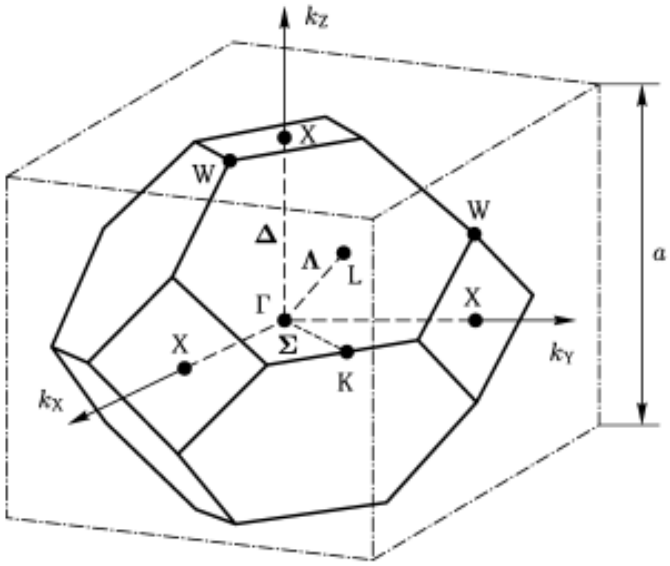


Рис. 2. Аксонометрическое изображение первой зоны Бриллюэна монокристалла кремния [2].

Кремний является непрямозонным материалом. Изоэнергетические поверхности, указанные на рисунке 3, представляют собой эллипсоиды вращения, вытянутые вдоль соответствующих осей семейства направлений [100] [3].

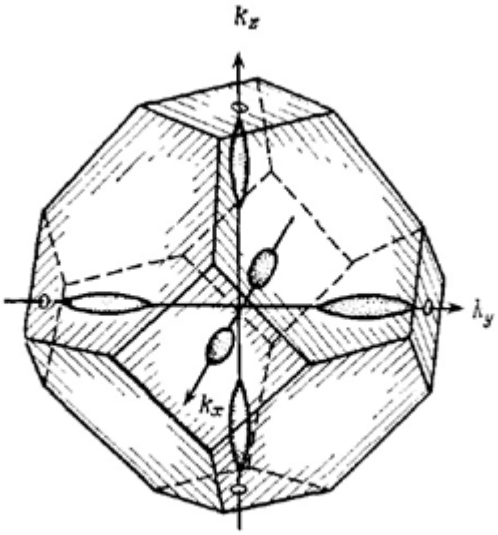


Рис.3. Изоэнергетические поверхности кремния.

Сравнительный анализ свойств кремния в микро- и нано-структурах представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры	Микроструктура	Нано-структура(2-30нм)
Температура плавления	1415ºС	1600ºС
Температура кипения	2350ºС	2230ºС
Молярная масса	28,08 г/моль	59,96 г/моль
Плотность	2,33г/см^3	2,4 г/см^3
Ширина запрещенной зоны	1,12 эВ	2,5 эВ
Подвижность электронов	1200 см^2/В·с	1400 см^2/В·с
Собственное удельное сопротивление	$3{,}2\cdot10^5$ Ом·см	
Концентрация собственных носителей заряда	$1{,}5\cdot10^{10}$ см$^{-3}$	

Как следует из таблицы, температура плавления в нано-структурах увеличивается на 215°С, также можно заметить, что уменьшилась температура кипения на 20°С. Молярная масса возрастает на 31,88 г/моль. Ширина запрещенной зоны увеличивается в два раза. Подвижность электронов в переходе от микро к нано-структуре колеблется в приделах 1200 - 1400 см^2/В·с.

Влияние на изменения свойств кремния оказывают размерные эффекты. Существует два вида размерных эффектов: классические и квантовые [4]. Изменения свойств кремния в структуре 2нм вызывают, в основном, квантовые размерные эффекты (КРЭ). Квантовые размерные эффекты проявляются, когда один из геометрических размеров наноструктуры (2нм) порядка или меньше длины волны де Бройля. Основное влияние на свойства наноматериалов размером 30нм оказывают классические размерные эффекты. Квантовые

размерные эффекты связаны с квантованием квазиимпульса, когда энергетические зоны электронного спектра расщепляются на подзоны и формируется зонная структура вещества.

Квантово-размерный эффект для запрещенной зоны усиливается при переходе от 2D к 0D (при понижении размерности наноструктуры) [5].

С уменьшением размеров нанокристаллов Si спектр люминесценции сдвигается в высокоэнергетичную (коротковолновую) область вследствие квантового размерного эффекта. Кулоновское взаимодействие электронов и дырок в нанокристалле приводит к возникновению экситона (E_{exc}), что несколько ослабляет квантово-размерный сдвиг полосы люминесценции.

$$h\nu_{PL} = E_{g0} + \Delta E - E_{exc} \quad (3)$$

В настоящее время большинство исследований учитывает квантово – размерные эффекты для объяснения природы кремния. Квантовые ямы, точки и нити можно описывать только в системе пониженной размерности, нежели в монокристалле. Интерес к нано-частицам вызван тем, что они могут использоваться для описания необычных электрических, фотооптических свойств [6].

Кремний (c-Si) в различных своих формах (кристаллический, поликристаллический, аморфный) является основой современной микроэлектроники и фоточувствительной оптоэлектроники (фотовольтаики). Системы, содержащие кремниевые нанокристаллы в диэлектрической матрице, являются перспективными для создания светоизлучающих устройств, совместимых с технологией интегральных схем. Легирование структур кремниевых нанокристаллов ионами редкоземельных металлов позволяет реализоваться уникальному процессу практически полной передачи энергии экситонов на внутренние степени свободы ионов. Как известно, искусственные среды с требуемыми оптическими свойствами могут быть сформированы путем наноструктурирования гомогенных изотропных материалов методом электрохимического травления. Высококачественные одномерные фотонные кристаллы на основе пористого кремния имеют ярко выраженную запрещенную зону в видимом или ближнем ИК диапазоне, что позволяет компенсировать дисперсию материала для достижения условий фазового согласования в процессах волнового смешения. Анизотропный пористый кремний является отрицательным одноосным кристаллом с огромной величиной двулучепреломления. Подобные слои могут использоваться в качестве сред для фазового согласования нелинейно-оптических взаимодействий. Анизотропное наноструктурирование полупроводников открывает широкие

возможности для изготовления искусственных сред с новыми оптическими свойствами для различных приложений в фотонике (поляризаторы, фазокомпенсирующие пластины, дихроичные зеркала, плоские «окна Брюстера») [2].

Существуют разные способы получения наноструктурного кремния.

Известен способ получения наноразмерных кластеров на плоской поверхности подложки с помощью туннельного атомного силового микроскопа. По этому способу на подложку окисленного кремния наносят тонкий слой титана. На поверхности напыленного металлического слоя сорбируется тонкая пленка воды. В присутствии сильного электрического поля между подложкой и зондом микроскопа в результате электрохимических процессов происходит локальное окисление титана. В результате этого процесса формируется транзистор с толщиной базовой области в несколько десятков нанометров. Данный способ обеспечивает получение наноструктур различной конфигурации, однако их формирование происходит лишь на поверхности подложки и требует применения сложного оборудования. Известен способ создания элементов проводящей структуры на диэлектрических слоях, включающий разрушение оксидного слоя на поверхности алюминия под действием мощного излучения и возбужденных частиц упрочняющего материала, который переносится с подложки на поверхность алюминия. При этом при помощи отклоняющего излучение устройства на обрабатываемой поверхности создается слоистая металлизированная структура с заданной геометрией рисунка. Но, данный способ имеет ограниченную область применения, так как он может быть использован только для алюминиевых подложек и не позволяет получать структуры с размерами отдельных элементов в несколько нанометров. Также известен способ получения кремниевых наноструктур, включающий воздействие потоков электронов с энергией 5-25 кэВ и плотностью электронов в потоке 1-102 мА/см^2 в течение не менее 50 с на пористую силикатную матрицу и последующее осаждение выделяющегося кремния в наноразмерных полостях силикатной матрицы. Существует способ получения кремниевых наноструктур, который относится к технологии получения наноэлектронных структур с помощью потока заряженных частиц. Подобные структуры используют для передачи, преобразования, хранения или генерации информационных сигналов. Данный способ включает воздействие на кремнийсодержащее вещество потоком заряженных частиц. Новым в способе является предварительное нанесение на поверхность кремнийсодержащего вещества металлического покрытия и воздействие ускоренными тяжелыми ионами, при этом длительность облучения кремнийсодержащего вещества ионами определяют из соотношения $j \cdot t = N$, 1/см^2, где j – заданная плотность потока ионов, 1/см$^2 \cdot$ с; t – длительность облучения слоя ионами, с; N –

заданная плотность кремниевых наноструктур, 1/см^2. Металлическое покрытие может быть нанесено в виде сплошной пленки или в виде участков заданной геометрии, например нитей [7].

Список литературы

1. Кремний. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D0%B9
2. А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. – 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – ISBN 978-5-9211-1369-4.
3. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. В 2кн. – М.: Мир, 1984. Кн. 1. – 456 с.
4. Д.В. Кузнецов, С.И. Миляева, А.Г. Юдин, Д.С. Муратов, М.А. Костицын, С.Э. Кондаков, Е.А. Сопова, А.Ю. Годымчук, А.А. Гусев. Свойства нанопорошков кремния, полученных химико-термическим методом// Нано статьи/ УДК 546.06, 54.03.
5. А.Н. Михайлов, А.И. Белов, М.О. Марычев, В.А. Бурдов, Д.И. Тетельбаум. Физические основы ионно-лучевого формирования и свойства квантовых точек кремния в диэлектрике// ННГУ/ 2010.
6. Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.А. Кудрявцев, А.М. Маляренко, В.В. Романов. Сверхпроводящие свойства кремниевых наноструктур// Физика и техника полупроводников/ 2009, том 43, вып. 11.
7. Koshida N. (Ed.). Device applications of silicon nanocrystals and nanostructures. – Springer, 2009. – xii+344 p.