

05
Исследование особенностей образования полупроводникового дисилицида титана

© А.А. Ковалевский, В.А. Лабунов, А.С. Строгова, В.В. Цыбульский

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия
e-mail: strogova@bsuir.by

(Поступило в Редакцию 10 декабря 2014 г. В окончательной редакции 28 декабря 2015 г.)

Получены и исследованы наноструктурированные порошки дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами. Установлено, что оптические и электрофизические свойства TiSi_2 , задаются наноразмером его кристаллитов.

Введение

В наше время особый интерес представляют микро- и нанотехнологии с использованием нанопорошков с полупроводниковыми свойствами [1]. Особыми преимуществами нанопорошков являются простота их получения и более дешевая технология в совокупности с имеющейся широкой материальной базой. Особое место среди порошков, на основе которых можно создать материал с полупроводниковыми свойствами, занимают порошки дисилицида титана (TiSi_2), прежде всего благодаря более широкому применению их в качестве фотокатализатора (ФК) в солнечной энергетике (СЭ) [2–4].

К настоящему времени на таких порошках продемонстрирована возможность получения водорода в процессе разложения воды под действием солнечного излучения при комнатной температуре [3–9].

Полупроводниковый порошок TiSi_2 является перспективным материалом для применения в СЭ [3–6,9] при разложении воды в качестве ФК из-за высокой чувствительности к излучению в видимой области света по сравнению с TiO_2 [10].

Настоящая работа посвящена исследованию условий образования полупроводникового TiSi_2 в результате холодного сплавления наноразмерных порошков кремния с титаном и механической активации порошков TiSi_2 , полученных в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Методика и экспериментальная часть

Для получения наноструктурированного (сформированного из наночастиц как структурных элементов) TiSi_2 использовались наноразмерные порошки кремния и титана с исходным размером частиц 70–100 nm и чистотой 99.5% фирмы „Acros Organics“.

Формирование наноструктурированного TiSi_2 проводилось путем механического смешивания (холодного сплавления) наноразмерных порошков кремния и титана в планетарных шаровых мельницах АГО-2 и РМ-100 в процессе долговременной (3–12 h) механической активации [4], а также в результате комбинирования механической активации и СВС в присутствии малых добавок

серы с последующей механической активацией в течение 6–12 min [3,6,11].

По данным исследований, проведенным ранее, установлено, что тепловыделение и соответствующее значение максимальной температуры СВС TiSi_2 инициируется серой в количестве 0.001–0.005 mass. частей по отношению к массе кремния и титана. Так как температура плавления кремния составляет 1410°C, из изученных и полученных данных следует, что для получения продуктов СВС, состоящих только из TiSi_2 , необходимо наличие расплава кремния и окислителя, которым является сера [3,5,6,11].

Геометрические размеры частиц и их количественное распределение по размерам определялись по фотографиям со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan) с разрешением 1.0 nm.

Для выбора оптимального состава наноразмерные порошки готовились в различном количестве Ti к Si, а затем перемешивались в атмосфере аргона при ускорении 400 m/s² с использованием алундовых шаров диаметром 5 mm. Отношение массы шаров к массе порошков выбрано 100:1. Фазовый состав TiSi_2 определяли рентгеновским анализом на установке ДРОН-4 в CuK_α -излучении.

С помощью ДРОН-4, а также электронографа ЭМР-102 и атомно-силового микроскопа Ntegra Prima, исследовались структурно-морфологические характеристики наноструктурированного твердого раствора TiSi_2 .

Микроструктура идентифицировалась с использованием электронной дифракции выбранного участка и электронной микродифракции.

Для снятия и анализа оптических спектров поглощения и отражения использовался двулучевой спектроанализатор, собранный на базе монохроматора MBP-23 и интегрирующей оптической сферы в диапазоне длин волн от 200 до 1200 nm, спектры пропускания в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометрах „Cary-500“ и СФ-26 при $T = 300$ K.

Для исследований готовили образцы из порошков TiSi_2 последовательным прессованием для придания им цилиндрической и прямоугольной форм, вырезанием из них параллельных пластин, которые механически

шлифовали и полировали с двух сторон до толщины 10–500 μm .

В качестве источника света использовались естественное солнечное излучение и эквивалентное излучение ксеноновых и галогеновых ламп со спектром излучения света 286–800 nm.

Коэффициент поглощения α_d рассчитывали по зарегистрированным спектрам пропускания и отражения по формуле, учитывающей многократное внутренне отражение в плоскопараллельном образце [12]:

$$\alpha_d = 1/d \ln \left\{ (1 - *R)^2 / 2 * T + \left[((1 - *R)^2 / 2 * T)^2 + *R^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

где d — толщина образца, $*T$ — коэффициент пропускания, $*R$ — коэффициент отражения.

В расчетах коэффициент отражения для наноразмерных порошков дисилицида титана в исследуемом спектральном диапазоне был постоянным и равным 0.04.

Ширину запрещенной зоны оценивали по спектрам поглощения света экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha_d \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$).

Результаты и их обсуждение

Кристаллический TiSi_2 , как правило, является проводником [13]. Для преобразования его в материал с полупроводниковыми свойствами необходима трансформация кристаллической структуры TiSi_2 в аморфную структуру как неизбежный путь такого перехода [14–16].

Изучение механизма полиморфологической трансформации кристаллических наноразмерных порошков TiSi_2 с базисно-центрированной орторомбической (C49 TiSi_2) и гранецентрированной орторомбической структурами (C54 TiSi_2) в псевдоаморфную и аморфную проводилось путем исследования особенностей их измельчения и влияния размера наночастиц на изменение коэффициента поглощения, ширины запрещенной зоны и удельного электрического сопротивления твердого раствора TiSi_2 . Порошки TiSi_2 с различным размером наночастиц готовились посредством измельчения наноразмерных порошков титана с кремнием и TiSi_2 при уменьшении исходного размера их кристаллитов от 100 до ≤ 10 nm. Установлено, что скорость структурной трансформации зависит от размера частиц исходных порошков, длительности процесса механической активации и отношения массы шаров к массе порошка. Структурный переход кристаллической фазы в аморфную начинался при достижении размера кристаллитов $\text{TiSi}_2 \approx 70$ nm. Как результат масштабирования для образцов порошков с размером кристаллитов $\text{TiSi}_2 \leq 70$ nm, трансформация происходила в результате образования полиаморфных порошков. Образование наночастиц размером ≤ 30 nm (рис. 1) происходит в процессе разрушения кристаллической решетки с потерей дальнего порядка и с формированием псевдоаморфной и аморфной структур [16].

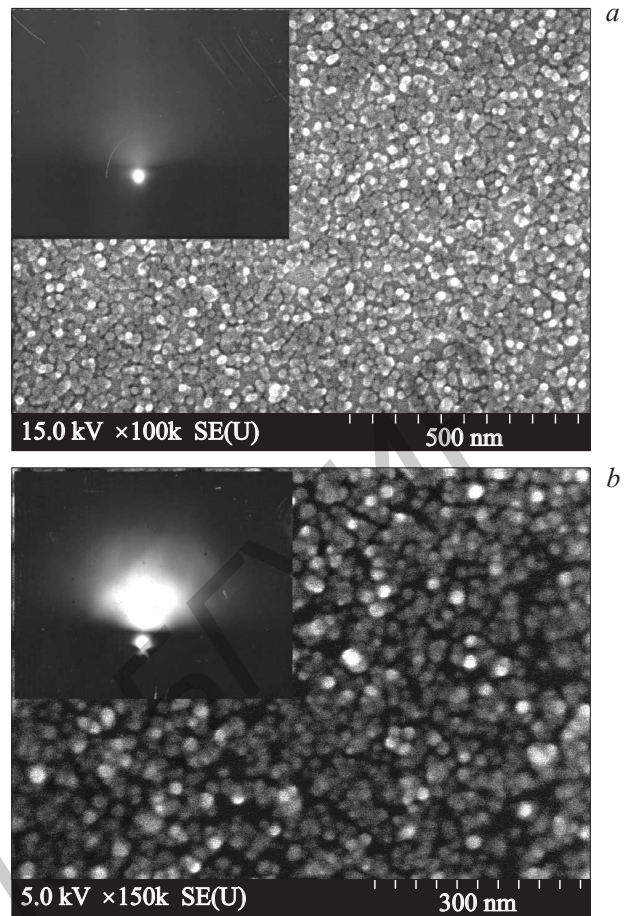


Рис. 1. Наноструктурированный TiSi_2 из наночастиц размером 15–20 (a) и 10–15 nm (b).

Рентгено- и электронографические исследования показали, что при растирании TiSi_2 , полученного как в результате механической активации исходных порошков кремния с титаном, так и механической активации и СВЧ с последующим измельчением, формируются в основном наночастицы орторомбического TiSi_2 с параметрами элементарной ячейки: $a = 0.82671$ nm, $b = 0.48$ nm и $c = 0.85505$ nm. Кроме того, были обнаружены также отдельные наночастицы TiSi_2 с параметрами ячейки $a = 0.362$ nm, $b = 1.376$ nm и $c = 0.3605$ nm [4]. Это свидетельствует о том, что в условиях механического сплавления наноразмерных порошков титана с кремнием и СВЧ образуется метастабильная фаза TiSi_2 . Электронографические исследования показали, что наноразмерные частицы ≤ 30 nm порошка характеризуются межплоскостными расстояниями: $d_1 = 0.248$ nm, $d_2 = 0.215$ nm и $d_3 = 0.356$ nm, которые характерны для метастабильной фазы TiSi_2 [4,14].

Наблюдающееся на электронной дифрактограмме исчезновение дифракционных колец (рис. 1), а на рентгенограммах значительное снижение интенсивности и уширение линий [5], характерных для титана и кремния, свидетельствуют о диспергировании, т.е. измельчении исходных частиц как титана и кремния, так и TiSi_2 .

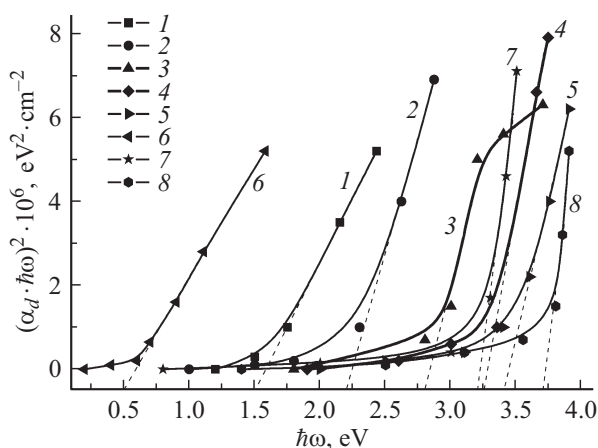


Рис. 2. Зависимость $(\alpha_d \hbar\omega)^2$ от энергии фотонов ($\hbar\omega$) (а) для наноструктурированного твердого раствора TiSi_2 без серы (1, 2, 5–7) и с содержанием 0.005 mass. частей серы (3, 4, 8). Размер кристаллитов: 1 — 1.5 eV (70 nm), 2 — 2.2 eV (50 nm), 3 — 2.8 eV (50 nm(S)), 4 — 3.25 eV (30 nm(S)), 5 — 3.4 eV (10 nm), 6 — 0.5 eV (100 nm), 7 — 3.2 eV (30 nm), 8 — 3.7 eV (10 nm(S)).

Эффективность перехода кристаллической фазы TiSi_2 в аморфную возрастает с увеличением времени обработки. По мере достижения минимального размера наночастиц ≤ 5 nm скорость измельчения падает [11].

На основании результатов электроно- и рентгенографии, сравнивая аморфную и кристаллическую фазы порошков TiSi_2 , установлено, что аморфная фаза упакована более плотно, чем кристаллическая, с разницей в удельном весе $\approx 8\%$. В обеих фазах структурные атомы титана расположены внутри гексагональной сети атомов Si на базовых плоскостях с десятикратной координацией атомов Si, но длина связей Ti–Si несколько больше в аморфной фазе. Эти показатели свидетельствуют о том, что разница в химической свободной энергии очень мала. Переход кристаллической фазы в аморфную обусловлен в основном большей энтропией, присущей аморфной фазе порошков.

Структурные и фазовые преобразования при измельчении TiSi_2 определяют его оптические и электрофизические параметры, в том числе коэффициент поглощения (α_d), ширину запрещенной зоны (E_g) и удельное электрическое сопротивление (ρ).

Максимальная ширина запрещенной зоны твердого раствора TiSi_2 , содержащего 0.005 mass. частей серы, по данным оптических исследований равна 3.7 eV, а по данным электрофизических исследований — 3.25 eV [6] и может изменяться от 1.0 до 3.7 eV в зависимости от состава и размера кристаллитов TiSi_2 (рис. 2).

Из рис. 2 очевидно влияние размера кристаллитов на величину запрещенной зоны дисилицида титана. Уменьшение размера кристаллитов от 100 до 10 nm приводит к увеличению ширины запрещенной зоны от 0.5 до 3.7 eV.

Для эффективной работы ФК необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны поглощающего материала была в пределах 1.5–3.4 eV и он был прямозонным полупроводником [2–4]. Последний

критерий обусловлен тем, что прямозонные материалы имеют большие значения коэффициента оптического поглощения вблизи края собственного поглощения, чем непрямозонные. По результатам исследований очевидно, что этим требованиям отвечает наноструктурированный твердый раствор полупроводникового TiSi_2 .

Заключение

Таким образом, в результате механической активации порошков, получен полупроводниковый TiSi_2 . Установлено, что основополагающая роль при создании полупроводникового TiSi_2 , принадлежит размеру наночастиц. Полупроводниковый дисилицид титана формируется при условии перехода структурной фракции кристаллитов микронных размеров к кристаллитам наноразмеров, причем к наноразмерам ≤ 70 nm. Образование наночастиц с размером ≤ 30 nm сопровождается морфологическими и микроструктурными изменениями, связанными с масштабированием кристаллитов.

Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна размеру наночастиц и зависит от химического состава дисилицида титана.

Список литературы

- [1] Ефремов М.Д., Аржанникова С.А., Володин В.А. и др. // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2007. Т. 2. Вып. 2. С. 51–60.
- [2] Ritterskamp P., Kuklya A., Wüstkamp M. // *Angewand. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. N 41. P. 7770–7774.
- [3] Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С. // АН. 2013. Т. 449. № 2. С. 176–179.
- [4] Ковалевский А.А., Строгова А.С., Цыбульский В.В. и др. // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 26–30.
- [5] Ковалевский А.А., Власукова Л.А., Строгова А.С. и др. Ч. 1. // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 5. С. 15–21.
- [6] Ковалевский А.А., Власукова Л.А., Строгова А.С. и др. Ч. 2. // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 6. С. 6–11.
- [7] Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Долбик А.В., Сауров А.Н., Басеев А.С., Строгова А.С. // ИФЖ. 2008. Т. 81. № 3. С. 587–591.
- [8] Климов В.В. // СОЖ. 1996. № 8. С. 6–13.
- [9] Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2014. Т. 19. № 2. С. 27–35.
- [10] Огарев В.А., Рудой В.М., Дементьева О.В. // Материаловедение. 2008. № 5. С. 47–55.
- [11] Ковалевский А.А., Цыбульский В.В., Строгова А.С. и др. // Материалы. Технологии. Инструмент. 2011. Т. 16. № 3. С. 37–42.
- [12] Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [13] Мьорарка М. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [14] Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С. // Материалы. Технологии. Инструмент. 2014. 19. № 2. С. 27–35.
- [15] Матвиенко Ю.Г. Деформирование и разрушение наноматериалов на микро- и наномасштабных структурных уровнях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 83–90.
- [16] Kovalevskii A.A., Labunov V.A., Strogova A.S., Komar O.M. // *Engineer. Technol.* 2015. Vol. 2. N 2. P. 13–22.