

# ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ (111) ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ

**Р**оссийская компания "Флуэнс Технолоджи Групп" (ФТГ) специализируется на разработке и производстве современной научно-технической продукции для электроники, энергетики, авиа- и машиностроения, оборонной промышленности.

ФТГ является обладателем патентов России на тонкопленочные полупроводниковые приборы и материалы для электроники, а также на технологии их изготовления: № 233567 "Способ изготовления тонких кристаллических пленок кремния для полупроводниковых приборов", № 2227343 "Тонкие пленки гидрогенизированного поликристаллического кремния и технология их получения", № 2226306 "Резонансный полупроводниковый прибор на основе квантовых биений".

Основные направления деятельности компании:

- наноструктурированный тонкопленочный кремний для опто- и твердотельной электроники;
- материалы для устройств памяти на основе тонкопленочных структур: нанокристаллический кремний, в том числе фторированный, кремний-оксид церия-оксид кремния, молекулярный слой кремнийсодержащих углеводов тетраэтилортосилоксен (TEOS)-оксид кремния (рис.1);

Один из проектов компании – создание технологии нанесения тонкой наноструктурированной пленки кремния (111) на диэлектрические (рис.2) и металлические поверхности с целью формирования особо прочных покрытий (рис.3) на основе силицидов и оксидов кремния.

## ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ (111)

Предлагаемые технологии позволяют решить проблемы низкой подвижности носителей зарядов в электронных приборах, таких, как транзисторы (для предлагаемого материала она составляет 150–200 см<sup>2</sup>/Вс, для аморфного кремния – 1 см<sup>2</sup>/Вс, а для органических полупроводников 0,01–0,1 см<sup>2</sup>/Вс), и значительного тока утечки, обусловленного высокой концентрацией точечных дефектов внутри пленки. Изготовление тонкопленочных наноструктурных материалов на основе кремния (111) (рис.4) с использованием вакуумно-плазменного осаждения кремния позволяет производить дешевые электронные приборы со сравнительно стабильными рабочими параметрами.

Такие качественные отличия кремниевой технологии тонкопленочных электронных приборов на основе наноструктурных материалов [1] позволят ей занять вполне определенное и выдающееся место на рынке современных технологий.

## ПЛЕНКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ (111) ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПАМЯТИ

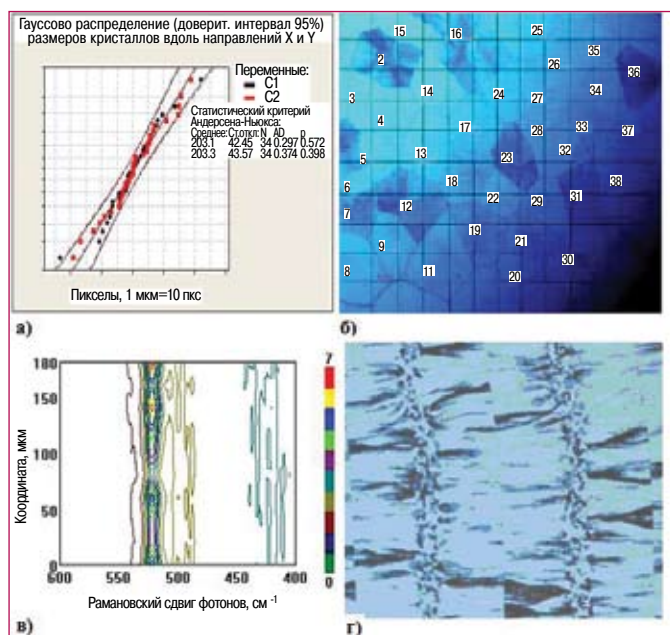
Элементы памяти на основе нанокристаллического кремния могут быть выполнены с использованием схемы тонкопленочного транзистора с тонким слоем SiO<sub>2</sub>, позволяю-



Рис.1 Полупроводниковые тонкопленочные структуры кремния для электронных приборов



Рис.2 Процессы образования кристаллов кремния на стеклянной подложке



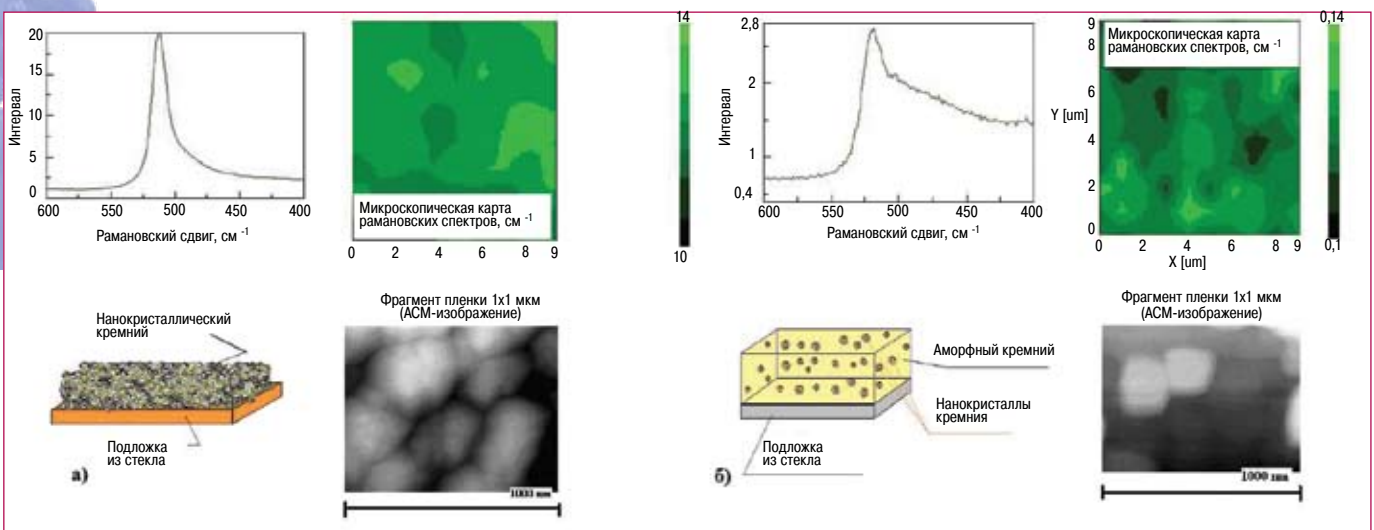
**Рис.3** Влияние на большой подложке температурного поля на однородность распределения кристаллической фазы кремния в пленке: а) статистическое распределение кристаллов по размерам, б) кристаллы, полученные методом металлоиндуцированной кристаллизации, в) карта спектров комбинационного рассеяния области кремниевой пленки длиной 180 мкм, г) пленка после ее обработки BOE (раствор HF:HNO<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

щим осуществлять процессы записи/считывания/стирания информации. В этом случае основную роль играет химический состав интерфейса Si-SiO<sub>2</sub>, заряды которого влияют на процессы туннелирования. Схема такой ячейки памяти представлена на рис.5.

Другое устройство элемента памяти основано на наличии в материале пленки атомов кислорода в различном состоянии, которые, с одной стороны, формируют диполи Si-O, а с другой, – оказывают влияние на миграцию точечных дефектов. Такая память, полученная при нанесенной пленке Si на тонкий слой CeO<sub>2</sub>, позволяет создавать тонкопленочные структуры со стимулированным электрическим полем изменением фазового состава пленки, который обратимо воссоздается при нагревании [2].

Третий вариант устройства памяти – переключаемая электрическим полем спектральная компонента ВЧ-диапазона отклика пленки, полученная с помощью электронного парамагнитного резонанса. Такое переключение осуществляется за счет присутствия внутри пленки точечных дефектов, таких, как А-дефекты (рис.6а) [3].

Максимально возможная частота переключений состояний А-дефектов – 10<sup>13</sup> Hz. Однако частота переключений состо-



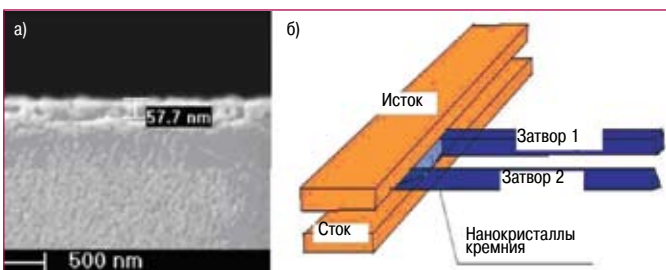
**Рис.4** Спектр комбинационного рассеяния, карта спектров (9 × 9 мкм), АСМ-изображения (1 × 1 мкм), характеризующие содержание кристаллической фазы и уровень однородности: а) – высокие, б) – низкие

аний памяти ограничивается наличием в пленке границ раздела нанокристаллов, внутри которых присутствуют точечные дефекты, формирующие флуктуации потенциала. Чем меньше размер кристаллов, тем такие флуктуации меньше:  $\Delta U \approx 4\Delta\delta d \cdot Q/\pi\delta$ , где  $\delta$  – размер нанокристалла, а  $d$  – размер границы раздела, которая при значительной доли кристаллов в объеме пленки определяется их величиной  $d \leq \delta$  (при обратном неравенстве и малом содержании кристаллов в оксидированном аморфном кремнии материал не может использоваться в электронике вследствие его крайне низких проводящих свойств), и  $\Delta\delta \approx \delta$  для пленок, полученных методом вакуумно-плазменного осаждения кремния [4]. Спектральная плотность тока ограничена величиной  $10^{10}$  Hz (рис.6б). Таким образом, использование более высоких частот для переключения возможно только с применением оптических методов [5].

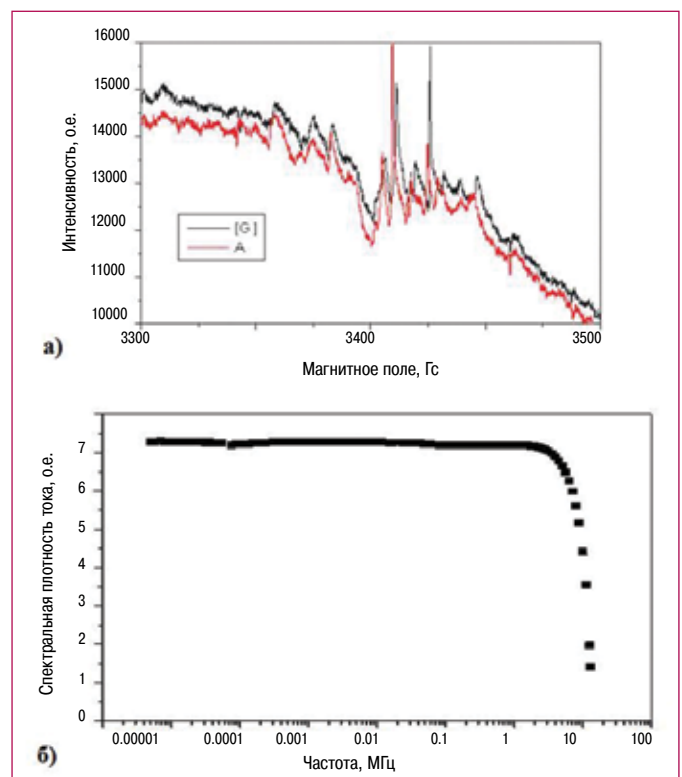
### ПЛЕНКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ (111) ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

В настоящее время модули солнечных батарей в России производятся на основе монокристаллических пластин кремния, что предполагает выращивание кристаллов, их резание, шлифовку и полировку. Эти операции трудоемки, требуют квалифицированных рабочих, а также значительного времени. Стоимость подложки составляет около 30 долл. Помимо

этого кремний – материал, который под действием времени стареет, т. е. в его поверхностный слой толщиной 1 мкм внедряется из атмосферы кислород, образующий диэлектрический слой, что приводит к ухудшению параметров работы электронных приборов. Стоимость модуля солнечных батарей суммарной мощностью 100 Вт, производимых в России, оценивается примерно от 1000 до 1500 долл. Кроме этого, высокая квантовая эффективность реализуется только в ИК-диапазоне ( $W = \sigma I$ , где  $\sigma$  – сечение процесса поглоще-



**Рис.5** СЭМ-изображение пленки нанокристаллического кремния (111) толщиной 60–70 нм (а), схема ячейки памяти (б)



**Рис.6** Регистрация переключения, производимого приложенным электрическим полем в пленке нанокристаллического кремния (111): а) – метод электронно-парамагнитного резонанса; б) – спектральная плотность тока пленки нанокристаллического кремния (111)

## **Наноструктурные материалы**

**Под ред.**

**Р. Ханнинка, А. Хилл**

М.: Техносфера, 2009. – 488

с.

ISBN 978-5-94836-221-2

Цена: 610 р.



В книге обобщаются ключевые наработки в области нанотехнологий и рассматривается их влияние на обработку металлов, полимеров, композитных и керамических материалов. Обсуждаются практические вопросы, связанные с промышленным производством и использованием наноматериалов, методы наноинженерии в создании сплавов на основе стали, алюминия и титана, рассматриваются нанотехнологии, позволяющие использовать гидриды металлов для хранения водорода как источника энергии, а также методики синтеза нанополимеров для батарей аккумуляторов.

Данная книга – идеальное введение в нанотехнологии, а также достаточно широкий обзор их применения при создании новых промышленных материалов.

Она будет полезна для инженерных и научных работников, которые в своей практической деятельности связаны с проблемами создания и применения наноматериалов и нанотехнологий. Благодаря этой книге отечественные специалисты смогут найти решения многих междисциплинарных проблем в области наноматериалов и нанотехнологий.

## **Нанотехнологии**

**Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс**

Издание 5-е, исправленное и дополненное

М.: Техносфера, 2010. – 336

с.

ISBN 978-5-94836-239-7



Первое руководство на русском языке, описывающее структуру и свойства наноматериалов от твердотельных до биологических объектов. Исчерпывающе изложены технологии изготовления и методы исследования наноструктур, разнообразные применения – от оптоэлектроники до катализа и биотехнологий.

Третье издание дополнено новыми материалами по методическим аспектам «индустрии наносистем» и применению нанотехнологий.

Учебник адресован широкому кругу научных работников, инженеров-электронщиков, специалистов в областях

## **Легкие сплавы**

**Я. Полмеар**

М.: Техносфера, 2008. – 472

с.

ISBN 978-5-94836-174-1

Цена: 583 р.



Полный обзор основ металловедения, производства алюминия, магния, титана и сплавов бериллия, включая их свойства, производственные процессы и применение.

Отдельно выделены новейшие достижения с использованием легких сплавов в авиационной и автомобильной промышленности и смежных областях. Описаны новые материалы, такие, как композиционные, металлическая пленка, квази- и нанокристаллические сплавы.

Полностью обновленное издание предназначено как для студентов, так и профессионалов, занятых в этой области, а также будет полезно практикам, не имеющим специального образования.

## **Серия «Мир материалов и технологий»**

### **Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии**

**Берлин Е.В., Сейдман Л.А.**

М.: Техносфера, 2010.

– 528 с., 14 с. цв. вклейки

ISBN 978-5-94836-222-9 Ст. 6



Книга – подробное справочное руководство по основным вакуумным плазмохимическим процессам в тонкопленочной технологии – реактивному магнетронному нанесению тонких пленок и ионно-плазменному травлению.

Рассмотрены особенности их использования.

Описаны способы управления рассматриваемыми процессами.

Показаны особенности получения тонких пленок тройных химических соединений методом реактивного магнетронного сораспыления.

Описана структура получаемых пленок и ее зависимость от параметров процесса нанесения.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся исследованием, разработкой и изготовлением различных изделий электронной техники и нанотехнологии.

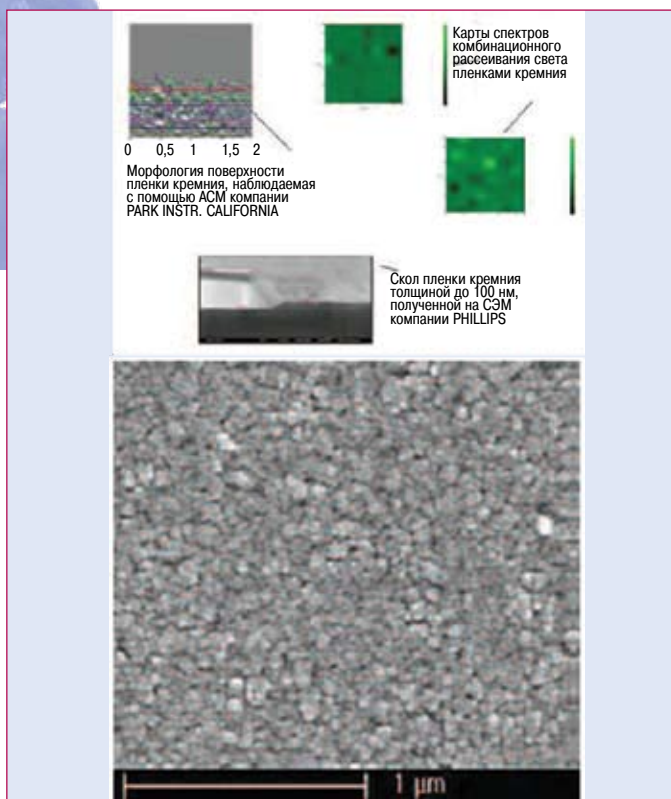
### **Как заказать книги?**

По почте: 125319, Москва, а/я 91

По тел./факсу: (495) 956-3346, 234-0110

E-mail: knigi@technosphera.ru

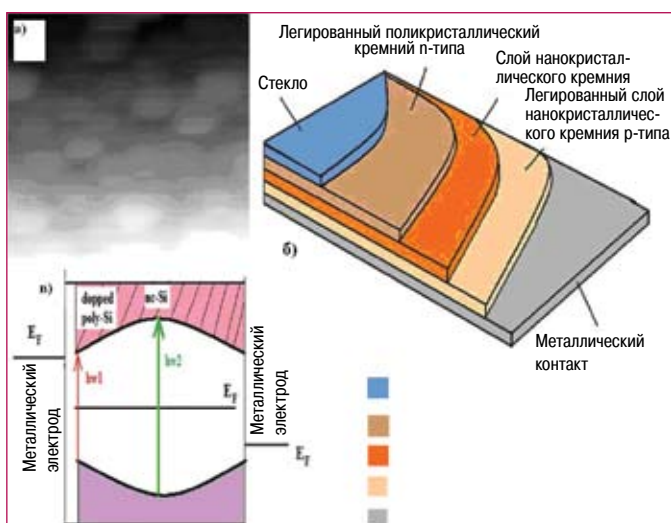
sales@technosphera.ru



**Рис.7** СЭМ- и АСМ-изображения пленки кремния, нанесенной на стекло с помощью установки АРЕХ (напыление аморфных слоев кремния)

ния, а  $I$  – интенсивность излучения, в то время как для нанокристаллического материала ширина запрещенной зоны составляет большую величину и резонансное поглощение реализуется в видимом диапазоне энергий фотона).

Предлагаемый высокоомощный солнечный модуль включает солнечную батарею, концентратор света и аккумуляторную батарею. Технология производства нанокристаллического кремния позволяет наносить пленки на диэлектрические, металлические и полимерные подложки, что делает этот способ их изготовления конкурентоспособным (рис.7, 8).



**Рис.8** Нанокристаллы кремния с ориентацией (111) в пленке (а), схема солнечной батареи (б), энергетическая диаграмма тонкопленочной структуры (в)

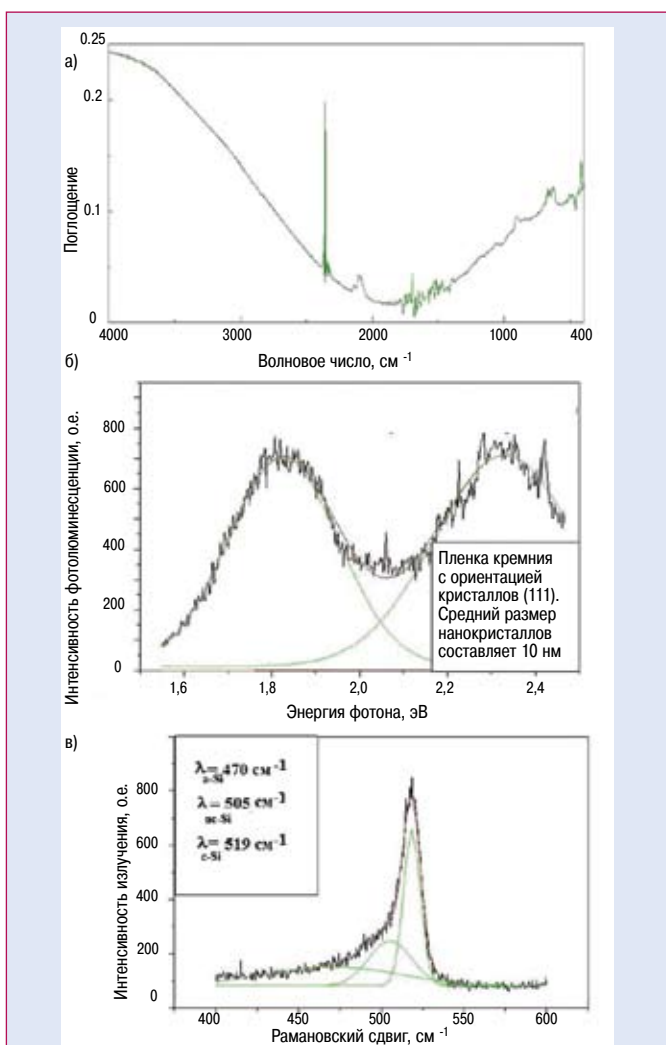
Некоторые спектральные характеристики пленки нанокристаллического кремния приведены на рис.9.

Предлагаемая батарея устойчива к изменениям климатических условий в диапазоне  $-40-250^{\circ}\text{C}$ , что позволяет использовать ее при значительном уровне солнечного излучения в жарких регионах и концентрировать солнечный свет с превышением интенсивности в 100 раз. (Предел интенсивности разрушения пленки под действием лазерного излучения –  $400 \text{ МВт/см}^2$ .)

### ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ (111)

Газовый сенсор представляет собой полевой тонкопленочный транзистор, в качестве активного слоя которого используется пленка нанокристаллического кремния (рис.10).

Молекула органического соединения адсорбируется на поверхность активного слоя и изменяет ее химический состав, фиксируемый с помощью электрофизических измерений. Исследуемые тонкие кремниевые пленки (111) и молекулы угле-



**Рис.9** Спектры пленки нанокристаллического кремния (111): а) – поглощение в ИК-области, б) – фотолюминесценция в видимой области, в) – комбинационное рассеяние света с длиной волны 480 нм (Ar+ лазер)



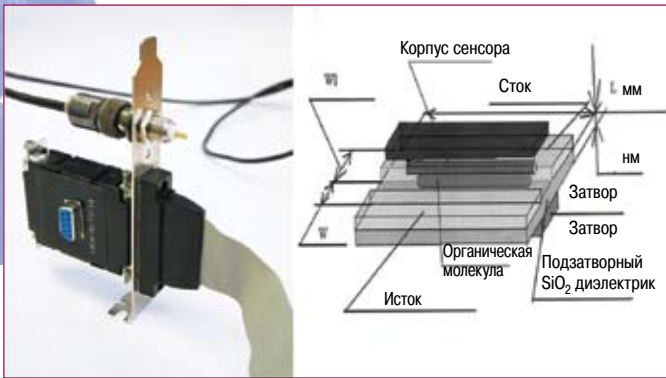


Рис. 10 Макет газового сенсора (а) и схема его изготовления (б)

водородов, нанесенные на поверхность  $\text{SiO}_2$ , сравнивались с помощью спектрального анализа (рис.11) с пленками кремния, полученного методом вакуумно-плазменного осаждения.

Исследовалось влияние температуры на проводимость пленки. Были проведены также измерения вольт-амперных характеристик с использованием схемы "bottom-gate" тонкоп-

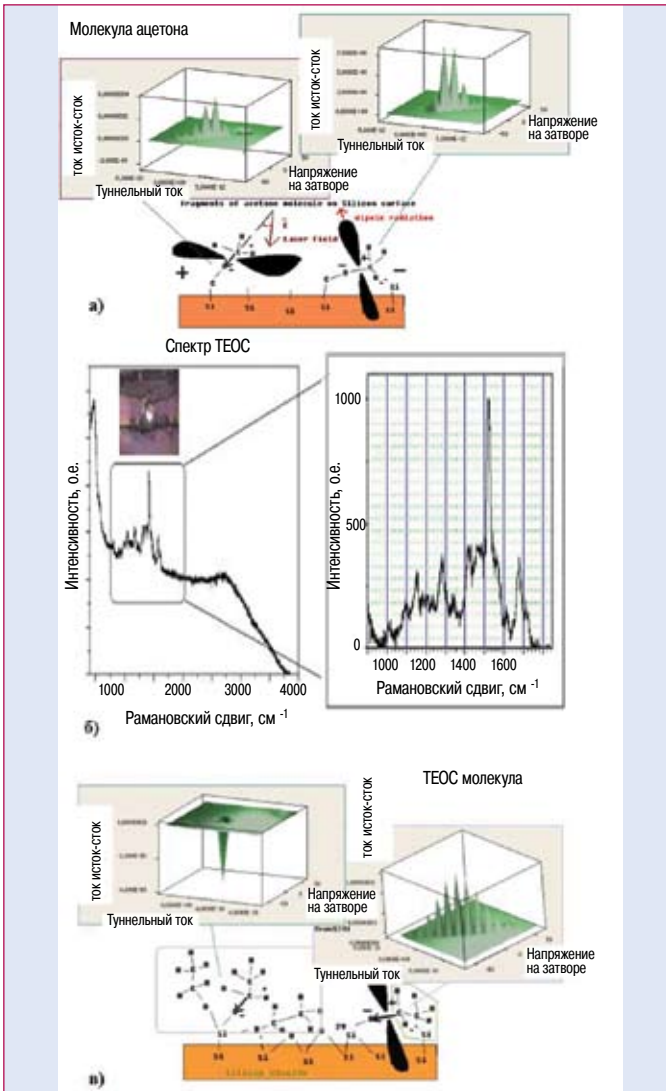


Рис. 11 Спектральные туннельные характеристики молекулы ацетона (а), спектр комбинационного рассеяния молекул ТЕОС (б), спектральные туннельные характеристики молекулы ТЕОС (в)

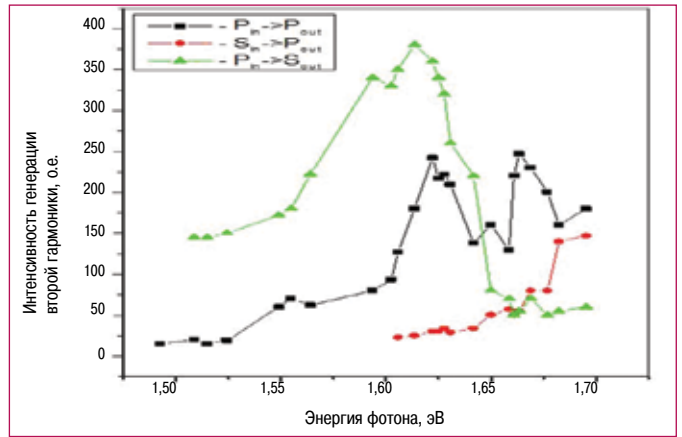


Рис.12 Спектральные зависимости сигнала второй гармоники пленки нанокристаллического кремния (111) с размером кристаллов 10 нм для поляризованного света лазерного излучения при  $\lambda=450$  нм

лочного транзистора, содержащего исток, сток и затвор, расположенный ниже электродов стока и истока, а также диэлектрический слой, материалом для которого служила пленка  $\text{SiO}_2$ . Получены туннельные характеристики тока, протекающего через поверхностные состояния, образованные за счет адсорбции молекул углеводородов на пленке кремния (111) и  $\text{SiO}_2$ . Показано, что высокая чувствительность пленки кремния сохраняется в течение достаточно длительного времени использования ее для сенсорных применений после последовательного нагрева.

Для характеристики молекул углеводородов на поверхности Si или  $\text{SiO}_2$  использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния. Отношение сигнал/шум составляло несколько порядков. Характер вольт-амперной туннельной характеристики позволял качественно различать молекулы углеводородов, а характер величины проводимости – оценить их концентрацию.

### НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ (111)

Подобно монокристаллическому кремнию (111) использование в качестве материала нелинейно-оптического преобразователя пленки нанокристаллического кремния (111) позволяет также получить вторую гармонику излучения. На рис.12 представлены нелинейно-оптические спектры излучения поляризованного света, полученные с помощью пленки нанокристаллического кремния (111).

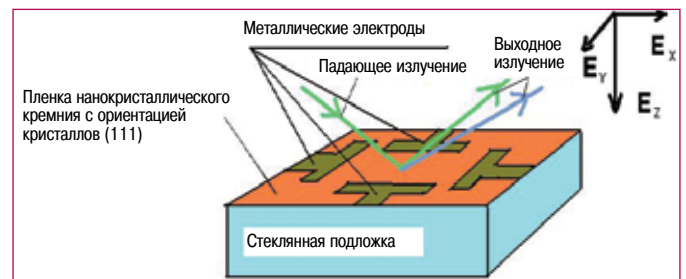


Рис.13 Схема нелинейно-оптического преобразователя на основе тонкой пленки кремния (111)





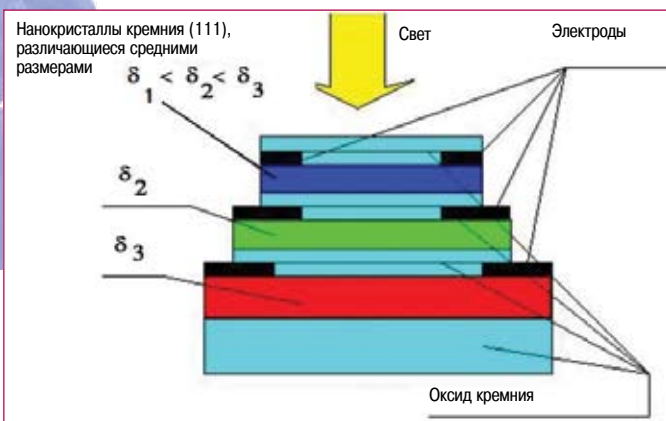


Рис. 14 Схема фотоприемника с цветным восприятием, состоящим из трех тонких пленок кристаллов кремния (111)

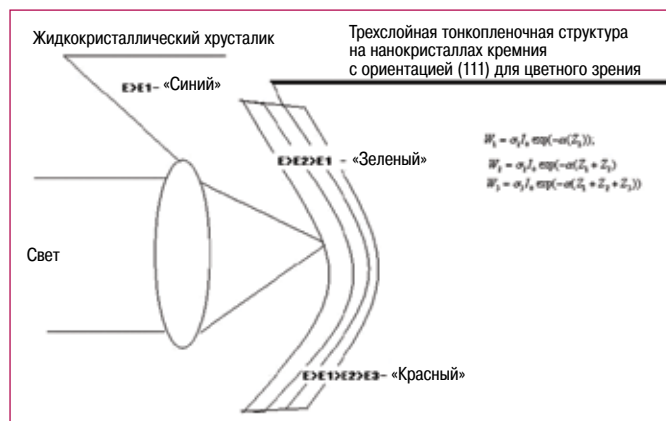


Рис. 15 Принципиальная схема искусственного зрения на основе тонкопленочной технологии кремния (111)

Выражение для поляризации излучения имеет вид:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix}^{SHG} = \epsilon_0 \chi_{nc-Si}^{(2)} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_x E_y \\ 2E_x E_z \\ 2E_y E_z \end{bmatrix}$$

где  $\chi_{nc-Si}^{(2)}$  – тензор нелинейной восприимчивости.

Это выражение можно использовать для определения поляризации, полагая, что  $\chi_{nc-Si(2)}$  есть линейная комбинация компонент тензора  $SiO_2$  (кварца) и поверхности кремния с ориентацией (111). Тогда при  $\alpha = N_{Si-O}/N$  и  $\beta = N_{db}/N$  выражение для тензора нелинейной восприимчивости имеет вид [6, 7]:

$$\chi_{nc-Si}^{(2)} = \begin{pmatrix} \alpha d^{\circ}_1 + \beta d_1 & -\alpha d^{\circ}_1 - \beta d_1 & \beta d_3 & \alpha d_4^{\circ} & \beta d_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta d_5 & -\alpha d^{\circ}_4 & \alpha d^{\circ}_1 - \beta d_1 \\ \beta d_3 & \beta d_3 & \beta d_3 & 0 & \beta d_3 & 0 \end{pmatrix}$$

При значении составляющей падающего излучения  $E_y=0$  выражение для поляризации имеет вид:

$$P_x^{2w} = \chi_{xxx}^{2w} E_x^2 + \chi_{zzz}^{2w} E_z^2 + 2\chi_{xxz}^{2w} E_x E_z,$$

где присутствуют компоненты тензора X и Z. Отсюда можно видеть, что подаваемое на электроды напряжение преобразует излучение с наибольшей эффективностью.

### ФОТОДЕТЕКТОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ (111)

Один из ведущих зарубежных производителей фоторегистрирующих устройств Hamamatsu Photonics предлагает фотодетекторы, регистрирующие излучение в видимом и ИК-диапазонах с высокой эффективностью 72% (длина волны 900 нм), например, S9251. Другие компании, например, GST Global, (UK), предлагают фотодиоды на основе InGaAs, работающие в диапазоне 1250–1650 нм с низкой величиной темного тока 0,02 нА и с высокой эффективностью на уровне 0,95 А/Вт при 1550 нм. Однако производство таких изделий дорогостоящее.

Предлагаемые проекты по производству фотозлектронного устройства, регистрирующего фотоны различных диапазонов энергий, на основе нанокристаллического кремния (рис.13, 14) представляются оптимальным решением проблемы.

Следует отметить также, что применение полимерных материалов в качестве подложки для нанесения пленки кремния может позволить использовать такие устройства в биологически совместимых системах искусственного зрения (рис.15.)

В качестве сетчатки глаза выступает слой нанокристаллов (111), а хрусталиком служит жидкокристаллическая линза.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D.Milovzorov, T.Inokuma, Y.Kurata and S.Hasegawa. Correlation between structural and optical properties of nanocrystal particles prepared at low temperature by plasma-enhanced chemical vapor deposition. – Nanostructured Materials, 1999, 10(8), 1301–1306.
2. D.Milovzorov. Field-effect on crystal phase of silicon in Si/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> structure. – Journal of Nanomaterials, Hindawi publishing, 2008.
3. D.Milovzorov. Memory cell with photoacoustic switching, Proceedings of SPIE, 2005, v. 5592, 427–437.
4. D.Milovzorov, T.Inokuma, Y.Kurata and S.Hasegawa. Relationship between structural and optical properties in polycrystalline silicon films prepared at low temperature by plasma-enhanced chemical vapor deposition. – Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145, № 10, 3615–3620.
5. D.Milovzorov. Electronic structure of nanocrystalline silicon and oxidized silicon surfaces. – Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4(7), G61–63.
6. D.Milovzorov. Optical nonlinear switches based on nanocrystalline silicon, Proceedings of SPIE, Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications IV, David A. Huckridge; Reinhard R. Ebert, Editors, 2007, v. 6737–44.
7. D.Milovzorov. Optical nonlinear switches based on nanocrystalline silicon: Part II, Proceedings of SPIE Nanophotonics II, David L. Andrews; Jean-Michel Nunzi; Andreas Ostendorf, Editors, 2008, v. 6988.