УДК 536.7 doi 10.18101/978-5-9793-0803-6-167-174

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ: ЯНУС-ПОДОБНЫЕ TaSi<sub>2</sub>/Si И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© *Номоев Андрей Валерьевич*, доктор физико-математических наук, доцент, и. о. проректора по научно-исследовательской работе Бурятского государственного университета Россия, г. Улан-Удэ E-mail: nomoevav@mail.ru

© Раднаев Александр Рабданович, научный сотрудник лаборатории физики наносистем Бурятского государственного университета Россия, г. Улан-Удэ E-mail: radnaev.1961@mail.ru

© *Макото Шрайбер*, аспирант университета Гуэлфа Канада, г. Гуэлф E-mail: mschreib@mail.uoguelph.ca

© Балданов Борис Бадмаевич, научный сотрудник лаборатории физики наносистем Бурятского государственного университета Россия, г. Улан-Удэ E-mail: boris.baldanov@mail.ru

В статье описан механизм возникновения и формирования наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si в условиях совместного испарения и конденсирования атомов кремния и тантала. Показано, что формирование наночастиц зависит от химического взаимодействия компонентов в твердом состоянии. Тонкая структура на границе раздела двух фаз означает, что образующийся контакт Шоттки невосприимчив к различным внешним воздействиям (высокотемпературным, химическим и т. д.), следовательно, достигается устойчивая работа диодов Шоттки. Эти предположения требуют проведения дополнительных исследований методами электронной микроскопии с высоким разрешением и электронной дифракции.

Использование янус-подобных наночастиц приводит к возможности применения в качестве объектов с уникальными электрофизическими свойствами в электронных приборах. Наличие барьера Шоттки в янус-подобных наночастицах TaSi<sub>2</sub>/Si может обуславливать наличие у них еще одного уникального свойства — нелинейной проводимости.

*Ключевые слова:* эвтектика, химические соединения, силицид тантала, янусчастица, твердый раствор, кристаллизация, барьер Шоттки.

# FEATURES OF THE THERMODYNAMICS OF NANOPARTICLES FORMATION: JANUS-LIKE TaSi<sub>2</sub>/Si AND THEIR ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES

*Andrey V. Nomoev,* Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Acting Vice Rector for Research Work, Buryat State University Ulan-Ude, Russia

*Aleksandr R. Radnaev*, Research Associate of Laboratory of Physics of Nanosystems, Buryat State University Ulan-Ude, Russia

Makoto Schreiber, Postgraduate Student, University of Guelph Guelph, Canada

*Boris B. Baldanov*, Research Associate of the Laboratory of Physics of Nanosystems, Buryat State University Ulan-Ude, Russia

The article is devoted to the mechanism of occurrence and formation of nanoparticles TaSi2/Si in the conditions of joint evaporation and condensation of silicon atoms and tantalum. It is shown that the formation of nanoparticles depends on the chemical interaction of the components in the solid state. The use of the Janus-like nanoparticles leads to possible applications in electronic devices, as objects with unique physical properties. The presence of the Schottky barrier in the Janus-like nanoparticles TaSi2/Si could be due to the presence of another unique property of nonlinear conductivity.

*Keywords:* Eutectic, chemical compounds, tantalum silicide, Janus-particle, a solid solution, crystallization, the Schottky barrier.

### Введение

В статье проведены дополнительные исследования механизма формирования структуры наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si с учетом кристаллизации фазовых и структурных составляющих в соответствии с фазовыми диаграммами состояния Ta-Si [8; 9]. В связи с этим исследованы взаимосвязи их структуры, морфология и фазовый состав янус-подобных наночастиц. Уникальные свойства составляющих компонентов композитных янус-подобных наночастиц объясняют возрастающий интерес исследователей к их синтезу, о чем свидетельствует большое количество публикаций [1–5]. Силицид тантала (TaSi<sub>2</sub>) имеет привлекательное сочетание свойств, включающее в себя высокую температуру плавления 5500 °C, низкое удельное электрическое сопротивление (по Галлистлю около 8,5 мком-см; при температуре 4,4 ° К это соединение переходит в сверхпроводящее состояние), поверхностное сопротивление (2 Ом/квадрат), высокий модуль упругости (350-450 ГПа), коррозионная стойкость в атмосферных условиях, относительно низкая плотность (8,83 г/см<sup>3</sup>). Низкое электрическое сопротивление и стойкость к окислению обусловили применение дисилицида тантала TaSi<sub>2</sub> в микро- и наноэлектронике в качестве барьеров Шоттки [3; 4], омических контактов [3], соединителей в интегральных цепях [4]. Все эти свойства TaSi<sub>2</sub> одновременно с хорошей совместимостью с кремнием (Si) позволяют синтезировать на их основе янус-подобные наночастицы силицид тантала-кремний (TaSi<sub>2</sub>/Si) размером 150-250 нм с уникальными электрофизическими свойствами, синтез и механизм образования которых описаны в [5]. К таким уникальным свойствам янус-подобной наночастицы TaSi<sub>2</sub>/Si можно отнести, например, наличие у нее анизотропии электрических свойств, вызванной неоднородностью фазового состава. Фаза

TaSi<sub>2</sub> обладает металлической проводимостью, а фаза Si — полупроводниковой. В результате на границе контакта TaSi<sub>2</sub>/Si возникает барьер Шоттки, который при наличии в полупроводниковой части частицы электронов может привести к их перераспределению и образованию дипольного момента. При отсутствии электронов в кремнии разделения зарядов не происходит, а в янус-подобной наночастице TaSi<sub>2</sub>/Si будет сохраняться встроенное электрическое поле, ориентированное перпендикулярно плоскости контакта Шоттки. Как дипольный момент, так и наличие встроенного электрического поля представляют большой практический интерес, так как их взаимодействие с внешними магнитными либо электрическими полями позволяет дистанционного управлять их пространственной ориентацией.

Наличие барьера Шоттки в янус-подобных наночастицах  $TaSi_2/Si$  может обуславливать наличие у них еще одного уникального свойства — нелинейной проводимости. Ожидается, что, ввиду малого размера, их электрическая емкость (*C*) будет очень мала, что при наличии очень маленького последовательного сопротивления  $R_s$  позволяет использовать их как очень высокочастотные (десятки и сотни ТГц) приборы.

Прикладываемое к решетке электрическое поле создает дипольный момент TaSi<sub>2</sub>/Si в янус-подобных частицах, предположительно, что создаваемый момент имеет большее значение вследствие большей поляризации зарядов в этих частицах.

Из общих физических соображений понятно, что электрофизические свойства этих частиц характеризуются совокупностью параметров: размером, структурой, морфологией, фазовым составом, композицией, наличием примесей и т. д.

Все эти свойства могут управляться переменным размером, морфологией и композицией наночастиц, что позволяет создавать новые материалы с оригинальными свойствами, допированные или модифицированные этими наночастицами.

## Экспериментальная часть

Характеризация полученных наночастиц проведена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и электронной дифракцией на отдельных участках (SAED). Она была описана ранее и опубликована в статье [6]. Изображение этих частиц, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (рис. 3), показывает, что сфероподобная частица состоит из двух частей. Черная половина — это силицид тантала TaSi<sub>2</sub>, более светлая вторая — кремний.

Измерения разности потенциалов янус-подобных наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si проводились на ACM (фирма «NT-MDT» г. Зеленоград, марка прибора «SolverNext») методом зонда Кельвина. Для исследования контактной разности потенциалов частицы наносились на кремниевую подложку, и использовался кантилевер NSG01/Pt (NT-MDT, г. Зеленоград). Частицы нанопорошка TaSi<sub>2</sub>/Si взаимодействуют между собой, образуя скопления — агломераты, которые разбивались ультразвуковым диспергированием, методом акусти-

ческой кавитации в 95-процентном этиловом спирте. Для этого в кварцевую кювету наливался этиловый спирт, добавляли частицы TaSi<sub>2</sub>/Si и помещали в ультразвуковую ванну мощностью 50 Вт на 5 мин. После смесь отстаивалась в течении 15–20 мин, и с помощью пипеточного дозатора (марка «ДПОП-100-1000») частицы наносились на кремниевую подложку. После сушки образец пригоден для АСМ исследований.

# Термодинамические особенности образования наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si

На рисунке 1 приведена равновесная фазовая диаграмма состояния Ta-Si [8], компоненты которой образуют ограниченный твердый раствор внедрения, максимальное содержание кремния в тантале близко к 7 % при температуре 2260 °C. Растворимость кремния в твердом растворе тантала с понижением температуры падает до нуля. Могут образовываться химические соединения — Ta<sub>3</sub>Si, Ta<sub>2</sub>Si, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TaSi<sub>2</sub>. Кроме того, химическое соединение  $\alpha$ Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеет ограниченную растворимость.



Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы Ta-Si [3]



Рис. 2. Схематичное изображение микроструктуры получаемых янус-подобных наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si

Масспектрометрический анализ с атомно-индуцированной плазмой показал содержание элементов в 64 % Та и 36 % Si (вес.) в нанопорошке, содержащем TaSi<sub>2</sub>/Si, TaSi<sub>2</sub>, Si. Образование наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si может происходить в зоне, содержащей менее 76 % Та, т. е. правее соединения TaSi<sub>2</sub> по диаграмме (рис. 1). По полученным снимкам ПЭМ (рис. 4) отчетливо видны фазовые структурные составляющие TaSi<sub>2</sub> и Si, как отдельные, так и связанные между собой в янус-подобную форму TaSi<sub>2</sub>/Si и с различным соотношением фаз в наночастицах. На рисунке 1 схематично изображены образующиеся наночастицы TaSi<sub>2</sub>/Si. Поскольку химического взаимодействия между TaSi<sub>2</sub> и Si нет, то образуется граница раздела фаз (барьер Шоттки) [11]. Понашему мнению, образование равновесных янус-подобных наночастиц с различным содержанием структурных составляющих заключается в образовании жидких капель в транспортируемом газе (аргон), испаренных атомов Та и Si релятивистким электронным пучком мощностью 1,4 МэВ [5] с различной стехиометрией компонентов (Ta, Si) и их последующей кристаллизацией. В соответствии с диаграммой состояния Ta-Si [8] и данными содержания элементов могут реализоваться следующие последовательности фазовых превращений, приводящие к образованию янус-подобных наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si:

– в первом случае — доэвтектический (рис. 2, состав I). Сначала из жидкой фазы кристаллизуется достаточно большое количество TaSi<sub>2</sub> (57 % вес.) (первичная кристаллизация от точки 1 до точки 2), а в точке 2 оставшееся количество жидкой фазы (43 % вес.) претерпевает эвтектический (изотермиче-

ский) распад L  $\longrightarrow$  Э(TaSi<sub>2</sub>+Si). Расчет производился по правилу отрезков. При этом содержание структурных составляющих в эвтектике равно 7 % TaSi<sub>2</sub> и 93 % Si. Структурно, как известно, эвтектика представляет собой прочно связанную механическую смесь фаз TaSi<sub>2</sub> и Si. Весовое содержание компонентов в эвтектике составляет 99 % Si и 1 % Ta (в соответствии с фазовой диаграммой Ta-Si). Необходимо заметить, что при кристаллизации эвтектики системе энергетически невыгодно образовывать отдельную структурную составляющую Э(TaSi<sub>2</sub>+Si) в частице, поэтому кристаллизующийся TaSi<sub>2</sub> в эвтектике Э(TaSi<sub>2</sub>+Si) достраивает ранее выделившийся первичный TaSi<sub>2</sub>, образуя собственно янус-частицу, не разделяясь на отдельные струк-



турные составляющие TaSi<sub>2</sub> и эвтектику Э(TaSi<sub>2</sub>+Si).

Рис. 3. Изображения янус-подобных наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si

– во втором случае — эвтектический (стехиометрический состав компонентов) (линия II). Охлаждение и кристаллизация капли эвтектического состава с содержанием компонентов 99 % Si и 1 % Та происходит только по const 1400.<sup>0</sup>C

эвтектическому механизму L  $\longrightarrow$  Э(TaSi<sub>2</sub>+Si), т. е. распад сразу на две структурные составляющие Э(7 % TaSi<sub>2</sub> + 93 % Si). При кристаллизации эвтектики кремний и тантал в жидкой капле диффундируют навстречу друг другу и концентрируются на противоположных участках частицы, образуя в конечном итоге Si и TaSi<sub>2</sub>. Далее частицы охлаждаются от 1400 <sup>0</sup>C до комнатной температуры, не претерпевая каких-либо изменений. На фрагменте 2 (рис. 5) частицы TaSi<sub>2</sub> видны на поверхности кристалла кремния.



Рис. 4. ПЭМ изображение наночастиц TaSi<sub>2</sub>/Si с различной структурной формой: 1 — кремний с одной частицей TaSi<sub>2</sub>, 2 — кремний с тремя частицами TaSi<sub>2</sub> различных размеров

– в третьем случае механизм кристаллизации — заэвтектический (линия III). От точки 1 до точки 2 в капле кристаллизуется кремний, оставшееся количество жидкой фазы эвтектического состава в точке 2 претерпевает изо-

термический, эвтектический распад L — Э(TaSi<sub>2</sub>+Si), причем кремний, выделяющийся в эвтектике Э(TaSi<sub>2</sub>+Si), достраивает первичные кристаллы кремния, образованные из жидкой фазе. Структурной составляющей дисилицид тантала в таких наночастицах крайне мало, которые содержат первичные кристаллы кремния и эвтектику, содержащую только 1 % TaSi<sub>2</sub>, остальное — Si, поэтому в такой наночастице TaSi<sub>2</sub> по сравнению с кремнием и может быть не виден на снимках ПЭМ и наблюдается как частица кремния (рис. 5).



Рис. 5. Фрагмент ПЭМ изображения частиц нанопорошка TaSi<sub>2</sub>/Si, не содержащих TaSi<sub>2</sub>

Тонкая структура на границе раздела двух фаз означает, что образующийся контакт Шоттки невосприимчив к различным внешним воздействиям (высокотемпературным, химическим и т. д.), следовательно, достигается устойчивая работа диодов Шоттки. Эти предположения требуют проведения дополнительных исследований методами электронной микроскопии с высоким разрешением и электронной дифракции.

# Определение электрического потенциала и янус-подобных наночастиц

Разность потенциалов между двумя частями частицы для одной частицы равна приблизительно 0,6 В. Знак потенциала свидетельствует о том, что почти все частицы ориентируются металлическим контактом к поверхности кремниевой подложки. На рисунке 10 в, е виден ореол с более низким потенциалом, наиболее вероятно, что это результат контакта между TaSi<sub>2</sub> и Si.



Рис. 7. АСМ изображения: а) поверхность кремниевой подложки с TaSi<sub>2</sub>/Si; б) фазовый контраст TaSi<sub>2</sub>/Si; в) разность потенциалов TaSi<sub>2</sub>/Si; г) поверхность кремниевой подложки с TaSi<sub>2</sub>/Si; д) фазовый контраст TaSi<sub>2</sub>/Si; е) разность потенциалов TaSi<sub>2</sub>/Si

### Выводы

В целом проведенные в настоящей работе исследования являются основой при изучении процессов кристаллизации, образования и механизма формирования наноразмерных структур, конденсации паров металлов и металлов с неметаллами.

Изучение и поиск путей целенаправленного изменения свойств наноструктур, создания новых веществ, которые могут найти применение в различных областях современного материаловедения.

Создание стойких композитных материалов инертных к внешним воздействиям: химическим, физическим.

Стабильность в работе электронных устройств в широком диапазоне температур, стойких при пиковых нагрузках.

#### Литература

1. Georgios A. Sotiriou, Hir Ann M., Lozach Pierre-Yves, Teleki A., Krumeich F., and Pratsinis Sotiris E. Plasmonic biocompatible silver-gold alloyed nanoparticles // Chem. Mater. 2011. № 23(7). Pp. 1985–1992.

2. Fu X., Liu J., Yang H., Sun J., Li X., Zhang X., Jia Y. Synthesis of carbon-titania composite and its application as catalyst support // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 130. P. 334–336.

3. Ravindra N. M., Jin L., Ivanov D., Menta V. R., Dieng L. M., Popov G., Gokce O. H., Grow J., Fiory A. T. Electrical and Compositional Propereties of TaSi2 Films // J. of Electronic Materials. 2002. V. 31. № 10. P. 1074–1079.

4. Hao Chen. Infrared and x-ray studies of the galactic center // Dissertation. DAI-B 67/11, p. 6668, May 2007. University of Illinoice at Urbana-Champaign.Publication Number 324814.

5. Номоев А. В., Бардаханов С. П. Синтез и механизм образования янус-подобных наночастиц силицида тантала-кремния (TaSi<sub>2</sub>/Si) // Плазменная эмиссионная электроника: тр. IV Междунар. Крейнделевского семинара (г. Улан-Удэ, 25–30 июня 2012 г.) / под ред. А. П. Семенова. Улан-Удэ, 2012. С. 190–193.

6. Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Janus-Like Nanoparticles of Tantalum Silicide-Silicon (TaSi2/Si) / A. Nomoev at all // J. Nanomaterials, 2015. P. 26–35.

7. Gulbransen E. A., Andrew K. F., Brassart F. A. Oxidation of silicon at high temperatures and low pressure under flow conditions and the vapor pressure of silicon // J. Electrochem. Soc. 1966. № 113. P. 834–837.

8. Schlesinger M. E. The Si-Ta (Silicon-Tantalum) System // University of Missouri-Rolla Jommal of Phase Equilibria. 1994. Vol. 15, № 1. P. 90–95.

9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.

10. Chunjuan Cui, Jun Zhang, Lin Liuand Hengzhi Fu. Mechanical Properties of the TaSi<sub>2</sub> Fibers by Nanoindentation // J. Mater. Sci. Technol. 2010. № 26(1). C. 65–68.

11. Rajanikanth V. Joshi, Simulation of current-voltage Characteristics in Schottky barrier and MOS device stuctures, MS project report, NJIT, Unpublished, 2000.