

ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

В последнее время значительные усилия исследователей направлены на поиск новых наноразмерных функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами, отсутствующими у их традиционных аналогов. Поиск путей целенаправленного управления этими свойствами является актуальной научной проблемой.

Наноразмерный кремний проявляет ряд новых по сравнению с объемным аналогом свойств, что позволяет использовать его далеко за рамками традиционных приложений (рис.1). Например, применение кремнийсодержащих нанокристаллов в качестве одного из компонентов различных материалов обеспечивает их эффективную защиту от негативного воздействия ультрафиолетового излучения.

Основные методы получения нанокристаллического кремния базируются на процессах разложения силана и электрохимического травления. Преимущество силанов, как сырья для плазмохимического процесса, – высокая летучесть, позволяющая избежать значительных энергозатрат на испарение исходного вещества в реакторе. Однако пожароопасность, способность силанов к самовоспламенению при контакте с воздухом вызывает необходимость применения специальной техники при работе с ними.

Основная проблема электрохимического способа – малый масштаб производства нанокремния (обычно миллиграммы). Например, анодизация 4-дюймовой пластины с Si на глубину 300 мкм позволяет получить лишь около 300 мг нанокремния.

В [1] обсуждается возможность использования магнетронного распыления для формирования кремниевых одномерных кластеров на подложке ориентированного пиролитического графита. Отправная точка работы связана с одним из начал кристаллографии – особенности внешних форм естественных объектов определяются особенностями их внутреннего строения. Исходя из этого, получение объектов типа проволоки или трубок из кремния авторы напрямую связывают

с возможностью существования низкосимметричных аллотропных кристаллических модификаций кремния. Следовательно, должны существовать и другие формы нанокристаллических кремниевых объектов.

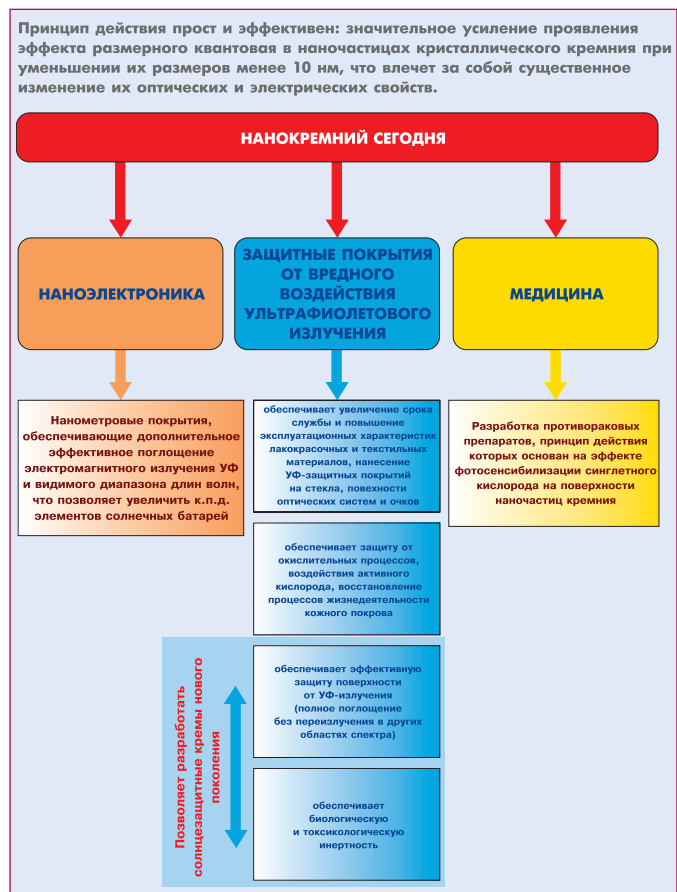


Рис.1 Возможные области применения нанокремния

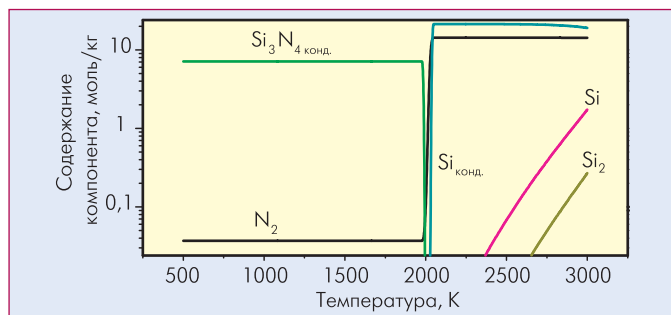


Рис.2 Температурная зависимость равновесного состава системы кремний – азот при мольном соотношении $Si/N_2 = 1,5$

Процессы, основанные на перекоденсации кремния, отличаются безопасностью, экологической чистотой, сравнительной простотой подготовки и дозирования исходного сырья, причем плазмообразующей средой является широко распространенный азот.

Вместе с тем, проведение перекоденсации кремния в азотной среде может быть осложнено образованием нитрида кремния. Для оценки возможности его образования и определения оптимальных условий получения наночастиц кремния выполнены термодинамические расчеты равновесия в системе Si-N₂ при различном соотношении кремния и азота в интервале 500–3500K. Расчеты выполнялись методом минимизации энергии Гиббса с использованием макетов программных продуктов, а также программы "Terra", разработанной в МГТУ им. Н.Э.Баумана Б.Г. Трусовым.

На рис.2 и 3 приведены температурные зависимости равновесного состава системы при различном соотношении кремния и азота. Разбавление системы азотом менялось от стехиометрического состава (соответствует формуле Si₃N₄ – мольное отношение Si/N₂ = 1,5) до состава Si/N₂ = 1/20.

Во всех рассмотренных случаях единственной стабильной кремнийсодержащей фазой при температуре ниже 2000K является нитрид кремния. Конденсированный кремний присутствует в равновесии при температурах, превышающих верхнюю границу термической стабильности нитрида и только в жидком состоянии (T_{пл.} кремния – 1688K).

Для реального плазмохимического процесса с начальной температурой плазменного потока 3000–3500K рассчитанное термодинамическое поведение системы означает, что

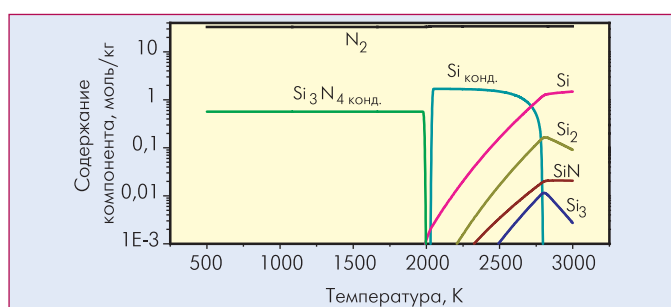


Рис.3 Температурная зависимость равновесного состава системы кремний – азот при мольном соотношении $Si/N_2 = 1/20$

при конденсации испаренного в реакторе кремния по мере снижения температуры сначала образуются частицы жидкого кремния, которые при температуре ниже 2000K могут азотироваться с образованием твердого Si₃N₄.

Глубина азотирования и, соответственно, содержание азота в продукте определяются кинетическими параметрами процесса: скоростью азотирования и временем нахождения частиц в зоне реакции. Для снижения риска образования нитрида следует проводить быструю принудительную закалку (охлаждение) продуктов от 2000K с помощью высокоэффективного теплообменника или большого количества дополнительного холодного газа, вводимого в соответствующую зону реактора.

Другой особенностью поведения рассчитанной системы при ее разбавлении азотом является сужение температурной области существования конденсированного кремния со стороны высоких температур. Это объясняется снижением парциального давления кремния при увеличении доли азота и, соответственно, более полным испарением кремния при тех же температурных условиях. С практической точки зрения это может означать, что в случае затруднений с испарением исходного порошка кремния в реакторе необходима работа с относительно малым количеством кремния при большом расходе плазмообразующего газа.

Для нагрева частиц в потоке плазмы разрабатываются и внедряются устройства, в которых основная технологическая зона обработки порошка находится в зоне разряда [2–3]. Частицы вводятся в канал, и их движение происходит по естественным линиям тока газа, что способствует вовлечению частиц в приосевые области разряда и их термообработке. Взаимодействие частиц с потоком плазмы приводит к ее нагреву. Температура частицы возрастает, достигает температуры плавления, затем на некотором расстоянии остается постоянной (аккумуляция тепла за счет скрытой теплоты плавления), потом вновь растет до температуры кипения и далее не изменяется (подводимое тепло идет на испарение частицы), вплоть до исчезновения частицы.

Увеличение начального диаметра частиц приводит к необходимости увеличения длины реактора для их полного испарения. С увеличением начальной скорости ввода частицы ее прогрев в потоке плазмы происходит медленнее, и температура кипения достигается на больших расстояниях от начального сечения. Таким образом, наиболее эффективны для перекоденсации частиц кремния в плазменном потоке азота условия, при которых размер исходных частиц и их начальная скорость минимальны.

Образцы нанокремния были получены в СВЧ плазмохимической установке. Метод основан на перекоденсации ультрадисперсного порошка кремния в потоке азотной плазмы, нагретой с помощью энергии СВЧ-излучения до средней тем-

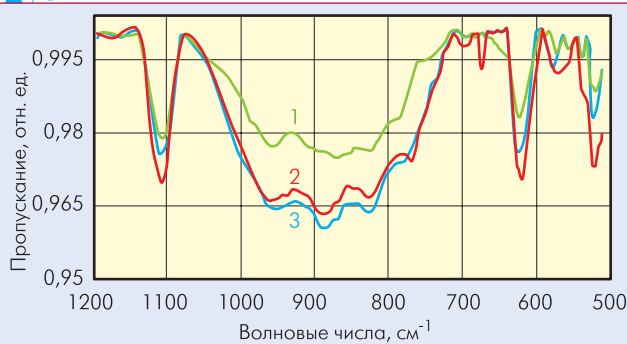


Рис.4 FTIR-спектры образцов монокристаллического кремния, имплантированных азотом и кислородом с энергией 100 и 175 кэВ (100 кэВ N + 175 кэВ O) (1) и суммарными дозами 5×10^{16} (2) и 2×10^{17} cm^{-2} (3) [4]

пературы 3500К. Изменение условий конденсации (концентрации, температуры, скорости охлаждения) позволяет в определенных пределах управлять свойствами синтезируемых наночастиц. Получаемая смесь порошков нанокристаллического и непереконденсированного кремния подвергалась ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте с последующим разделением методом центрифугирования.

Для выявления особенностей синтеза нанопорошков, в составе которых присутствует фаза нитрида кремния, использовались методы инфракрасной фурье-спектроскопии (FTIR). Контролировалось спектральное положение модифицированных колебательных мод Si–O, Si–Si, C=O, Si–N, C–N, Si–H, C–H, SiH(O₂), Si(O)(OH)(SiH₃), Si(O)H(OSiH₃), O₂–Si–H(OH), Si–O–Si, C–O, N–O и др. Регистрация спектров осуществлялась на фурье-спектрометре IFS–113v (Bruker, Germany) с разрешением по волновым числам не хуже $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Ниже приведены значения частот, на которых располагаются пики поглощения фотонов на связях с участием азота.

730 cm^{-1}	solute nitrogen (N)
755 и 967 cm^{-1}	complex of two nitrogen atoms (N–N)
803 cm^{-1}	amorphous silicon nitride
825 cm^{-1}	Si–O bonds
830 and 977 cm^{-1}	oxygen–vacancy complex (V–O)
854, 871, 893 и 906 cm^{-1}	silicon nitride
870 cm^{-1}	network of Si–O–Si bonds
875, 1000 и 1050 cm^{-1}	oxygen cluster around V–O complex
889 cm^{-1}	V–O ₂ complex
894 cm^{-1}	silicon oxynitride
905, 969, 986 и 1001 cm^{-1}	V–O ₃ complex
1020±1075 cm^{-1}	SiO _x
1075 cm^{-1}	SiO

На рис.4 приведены FTIR-спектры образцов кремния, в которых методом ионной имплантации сформированы тонкие скрытые слои оксинитрида кремния [4], а на рис.5 – содержащего азот образца нанокремния. Из приведенных данных можно сделать вывод, что азот, встраиваясь во внешнюю оболочку частиц нанокремния, пассивирует оборванные связи на их поверхности. Это важно для получения образцов нанокристаллического кремния, оптические и электронные свойства которого не изменяются в течение длительного времени.

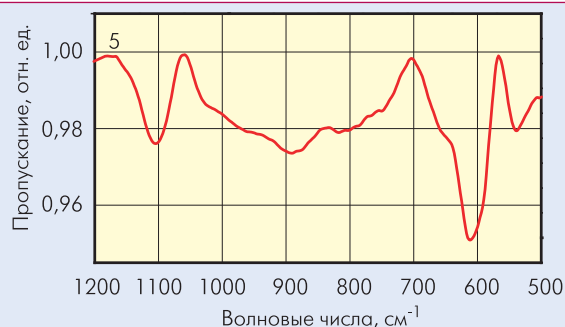


Рис.5 Спектр пропускания содержащего азот образца нанокремния

Так как азот в процессе плазмохимического синтеза нанокремния встраивается в поверхностный слой наночастиц, его концентрация составляет доли процента. Тем не менее, его присутствие подтверждается также данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для получения информации о структуре наночастиц использовались методы электронной дифракции и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР-ПЭМ). В синтезированных порошках нанокремния были обнаружены нанокристаллы различной геометрии: наряду со сферическими наночастицами (рис.6) присутствовали кремниевые нанопроволоки и полые наносферы, что хорошо видно из рис.7 и 8. Анализ данных ВР-ПЭМ позволил установить, что сферические наночастицы состоят из кристаллического кремния с параметрами кристаллической решетки, равными 0,31 и 0,19 нм, что соответствует расстояниям между плоскостями fcc кремния {111} и {220}.

На рис.8 приведено ВР-ПЭМ изображение периферийной области отдельной сферической полой наночастицы Si (граница частицы показана стрелкой). При толщине ~2 нм хорошо видна структурированность этой границы.

Интерес к подобным объектам, помимо их возможного практического использования, в ближайшее время может быть повышен. Они состоят из кристаллического ядра и окружающей оболочки, в результате чего проявляют биологическую инертность, а это важно для применения в биомедицине. В частности, кремниевые нанокристаллы используются для разработки противораковых препаратов. Принцип их действия основан на эффекте фотосенсибилизации синглетного кислорода [5] –

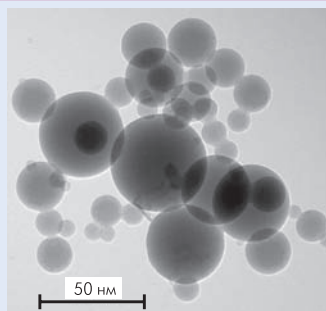


Рис.6 Электронная микрофотография сферических наночастиц кремния

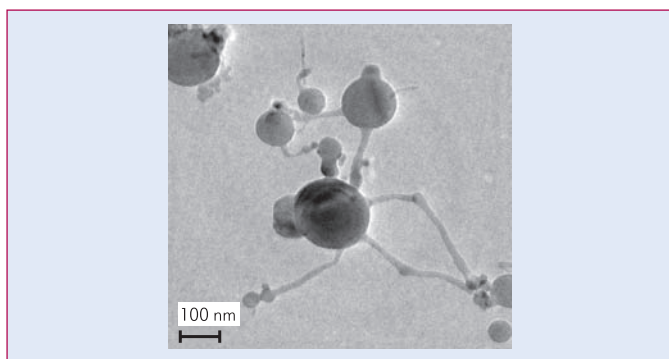


Рис.7 Электронная микрофотография кремниевых нанопроволок

через электронный обмен с противоположным спином может иметь место резонансный обмен энергией между экситоном, локализованным в нанокристалле кремния, и кислородом, находящимся на его поверхности. В результате молекула кислорода, адсорбированная на поверхности нанокремния, из триплетного состояния переходит в синглетное [6].

Представленная работа – результат совместных исследований ГНЦ РФ ОАО "Гиредмет" и Ассоциации "АСПЕКТ".

ЛИТЕРАТУРА

1. Marsen B, Sattler K., Phys. Rev. B, 1999, v. 60, p. 11593–11600.
2. Математическое моделирование электрической дуги / Под ред. В.С. Энгельшта. – Фрунзе: Илим, 1983. – 363 с.

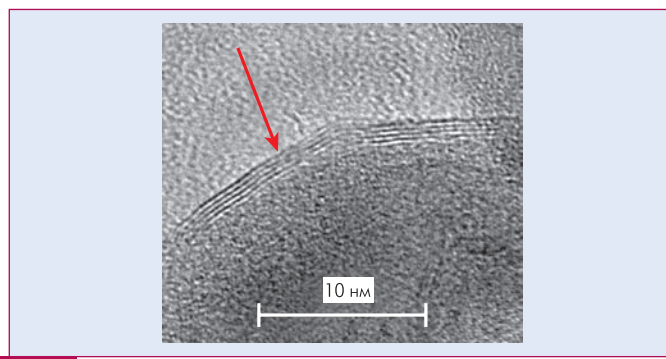


Рис.8 ВР-ПЭМ изображение периферийной области отдельной сферической полый наночастицы Si

3. Рыкалин Н.Н., Кудинов В.В. и др. Теплофизика плазменного напыления, наплавки и сфероидизации (плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов). – М.: Наука, 1973, с. 66–84.
4. Belogorokhov A.I., Bublik V.T., Scherbachev K.D., Parkhomenko Yu.N., Makarov V.V., Danilin A.B. Behaviour of implanted oxygen and nitrogen in halogen lamp annealed silicon. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B, 1999, v. 147, p. 320–326.
5. Brown S., Brown E., Walker I. The Present and Future Role of Photodynamic Therapy in Cancer Treatment. Lancet Oncol, 2004, v. 5, p. 497.
6. Kovalev D., Gross E., Künzner N., Koch F., Timoshenko V.Yu., Fujii M. Resonant Electronic Energy Transfer from Excitons Confined in Silicon Nanocrystals to Oxygen Molecules. – Phys. Rev. Lett., 2002, v. 89, p. 137–441.