

ЛАЗЕРНЫЙ ПИРОЛИЗ МОНОСИЛАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

ВЛАДИМИРОВ А.Г. *, КОРОВИН С.Б. *, ОРЛОВ А.Н. *, ПУСТОВОЙ В.И. *,
СУРКОВ А.А. *

* Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
Москва, Россия
e-mail: pustovoy@nsc.gpi.ru, web page: <http://www.nsc.gpi.ru/>

Ключевые слова: лазерный пиролиз, моносилан, наночастицы кремния, композитные наночастицы на основе кремния

Аннотация. В статье рассматривается пиролиз моносилана, стимулированный излучением непрерывного CO₂-лазера для получения наночастиц кремния и композитных наночастиц на основе кремния. Рассмотрена кинетика пиролиза и процесс образования наночастиц при прохождении реакции. Получены наночастицы кремния, а также наночастицы, содержащие карбид, нитрид и барид кремния. Наночастицы имеют сферическую форму, кристаллическую структуру, соответствующую кремнию, размеры 13-40 нм и поверхность, пассивированную водородом.

1 ВВЕДЕНИЕ

Лазеро-стимулированный пиролиз моносилана является одним из самых перспективных способов получения наночастиц кремния. Во-первых, пиролиз является чистым процессом, то есть наночастицы, полученные таким методом, свободны от ненужных примесей. Во-вторых, изменяя параметры реакции, такие как мощность CO₂-лазера, скорости потоков газов при реакции, давление в камере, можно получать наночастицы с заданными размерами, кристаллическостью и состоянием поверхности¹⁻⁹. Также при введении дополнительных газов в область реакции получают композитные наночастицы, содержащие, например, углерод, азот и бор.

В работе рассмотрена кинетика реакции пиролиза моносилана, а также приведены экспериментальные результаты получения наночастиц кремния при лазеро-стимулированном пиролизе.

Наноструктурированный кремний и его оптические свойства привлекли к себе внимание после обнаружения фотолюминесценции пористого кремния¹⁰. Кремниевые наноконпозиты перспективны в нелинейной оптике, поскольку имеют высокий коэффициент нелинейности третьего порядка¹¹, также большой интерес представляет использование люминесцирующих кремниевых наночастиц в качестве оптических меток в медицине и биологии¹², и при диагностике и возможной терапии онкологических заболеваний.

2 МЕХАНИЗМ ЛАЗЕРО-СТИМУЛИРОВАННОГО ПИРОЛИЗА МОНОСИЛАНА

Молекула газа SiH_4 представляет собой правильный тетраэдр с длиной связи Si-H 0,109 нм и углом между связями 109° (рис. 1). Энергия связи Si-H составляет 364 кДж/моль, что эквивалентно 3,78 эВ на одну связь.

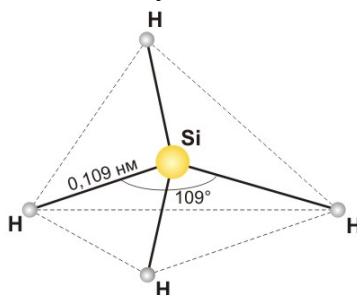


Рис. 1: строение молекулы моносилана

На рис. 2 показаны формы четырех нормальных колебаний этой молекулы. В спектре комбинационного рассеяния активны все четыре колебания, тогда как в ИК-спектре только ν_3 и ν_4 . Согласно К. Накамото¹³, $\nu_1=2180 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=970 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3=2192 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4=913 \text{ см}^{-1}$.

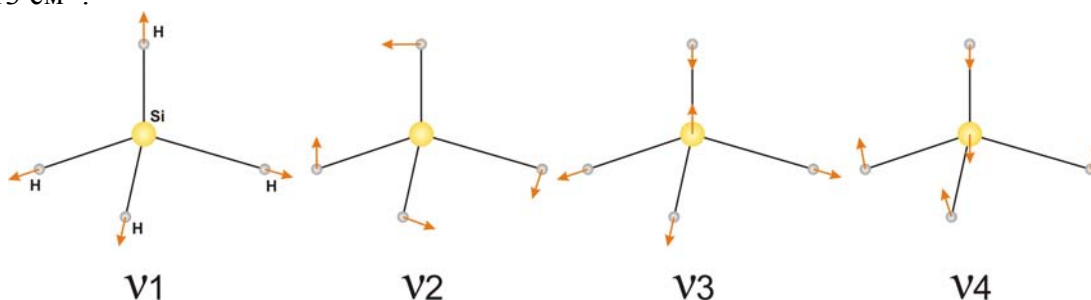


Рис. 2: Формы нормальных колебаний молекулы SiH_4

Излучения CO_2 -лазера имеет длину волны $\lambda_l=10.6 \text{ м}$ с энергией кванта 0,12 эВ, что эквивалентно частоте $\nu_l=943 \text{ см}^{-1}$, при этом край полосы его излучения попадает в резонанс с частотой колебания $\nu_4=913 \text{ см}^{-1}$. При этом происходит поглощение энергии лазерного излучения на этой моде.

Энергия связи Si-H для молекулы моносилана составляет 3,78 эВ. То есть в случае прохождения реакции диссоциации по механизму Аррениуса, молекула SiH_4 должна обладать энергией активации $E_a=3,78 \text{ эВ}$ для отделения атома водорода, то есть поглотить минимум 32 кванта лазера. При этом скорость реакции:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{k_0 T}}$$

где k – скорость реакции,

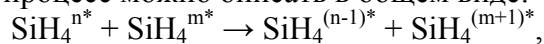
A – коэффициент, характеризующий частоту столкновений молекул в газе,

$E_a = 3,78 \text{ эВ}$ – энергия активации для связи Si-H,

$k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана,

T – абсолютная температура.

Накопление колебательной энергии в молекуле может происходить, во-первых, при поглощении лазерного излучения, во-вторых при столкновениях молекул газа и передаче энергии между ними. Передачу одного кванта энергии между одинаковыми модами колебаний (V-V) процесс можно описать в общем виде:



где n^* показывает, что молекула n раз возбуждена на данной моде. Для моносилана, кроме того, может проходить V-V' процесс, то есть передача колебательной энергии между двумя различными модами. Из-за близости частот мод ν_2 и ν_4 легко может проходить передача энергии между ними, поскольку разность $\nu_2 - \nu_4 = 57 \text{ см}^{-1}$, что меньше энергии теплового движения $k_B T \approx 200 \text{ см}^{-1}$. При высоком возбуждении мод ν_2 и ν_4 также могут происходить обменные V-V' процессы с модами ν_1 и ν_3 .

Процессы передачи энергии при пиролизе можно описать несколькими этапами (M – молекула в основном состоянии, M^* – молекула, колебательно возбужденная ниже уровня диссоциации, M^{**} – молекула, колебательно возбужденная выше уровня диссоциации):

1. $M (n_1 h\nu_{\text{лаз}}) \rightarrow M^*$,
2. $M (n_2 h\nu_{\text{лаз}}) \rightarrow M^{**}$, $n_2 h\nu_{\text{лаз}} \geq E_a$,
3. $M^* + M^* \rightarrow M^{**} + M$,
4. $M^* + M \rightarrow M + M$,
5. $M^{**} + M \rightarrow M^* + M$,
6. $M^{**} \rightarrow \text{диссоциация}$.

Здесь реакции 1 – 3 описывают накопление энергии молекулами, а 4, 5 – передачу колебательной энергии в энергию поступательного движения (V-T процесс). Реакция 6 представляет собой конечную стадию разложения – разрыв связи Si-H при достижении молекулой энергии активации и отделение водорода.

Таким образом, первой реакцией при пиролизе моносилана является отделение водорода от возбужденной молекулы (* обозначает возбужденную молекулу):



Дальнейший ход реакции пиролиза и образование наночастиц кремния, покрытых водородом, происходит за счет объединения более легких радикалов Si_xH_y . При этом радикалы могут быть нескольких видов (на рис. 3 приведены примеры таких радикалов, содержащих 3 атома кремния):

- силан с общей формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$,
- силен с общей формулой Si_nH_{2n} – радикал с одной двойной связью Si=Si (обозначим его $\text{Si}_n\text{H}_{2n}\text{A}$),
- силилен с общей формулой Si_nH_{2n} – радикал с двумя оборванными связями у одного атома кремния (обозначим его $\text{Si}_n\text{H}_{2n}\text{B}$),
- циклический силан с общей формулой Si_nH_{2n} – силилен, замкнутый в кольцо.

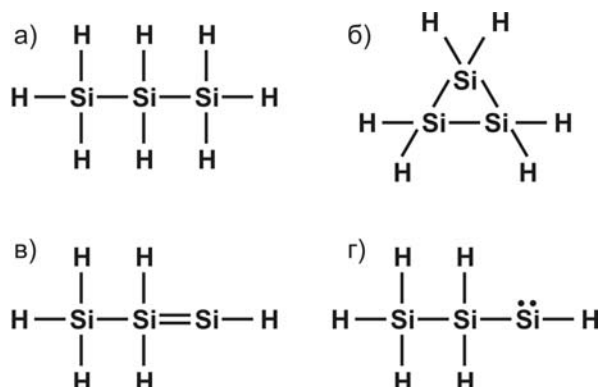


Рис. 3: Пример типов радикалов при реакции пиролиза для трех атомов кремния. а – силан, б – циклический силан, в – силен, г – силилен

Основные реакции, которые происходят при газокинетических столкновениях при пиролизе моносилана¹⁴:

- Образование высших силанов:
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \text{Si}_m\text{H}_{2m+2} \rightarrow \text{Si}_{m+n}\text{H}_{2(m+n)+2},$
- Образование силилена:
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\uparrow,$
 $\text{Si}_{m+n}\text{H}_{2(m+n)+2} \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{Si}_m\text{H}_{2m+2},$
- Замыкание силилена в кольцо:
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n},$
- Размыкание кольца:
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n},$
- Отделение силилена от силена:
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{Si}_k\text{H}_{2k} + \text{Si}_{n-k}\text{H}_{2(n-k)},$
- Преобразование силилена в силен:
 $\text{Si}_n\text{H}_{2n} \leftrightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n},$
- Объединение кремния:
 $\text{Si}_n + \text{Si} \rightarrow \text{Si}_{n+1}.$

При этом в реакциях, ведущих к увеличению количества атомов кремния в кластере, принимают участие более легкие молекулы SiH_4 и силилен SiH_2 , поскольку им легче встроиться в более тяжелый радикал или отделиться от него.

На рис. 4 представлена диаграмму роста кремниевого кластера с поверхностью, пассивированной водородом для условий: 1 атм. общее давление, 1% SiH_4 в гелии, температура 1023К¹⁴, что соответствуюет нашим условиям эксперимента. Диаграмма показывает наиболее вероятное прохождение процесса роста кристаллов при реакции пиролиза. Основным направлением образования наночастицы является увеличение количества атомов кремния в кластере и уменьшение количества атомов водорода.

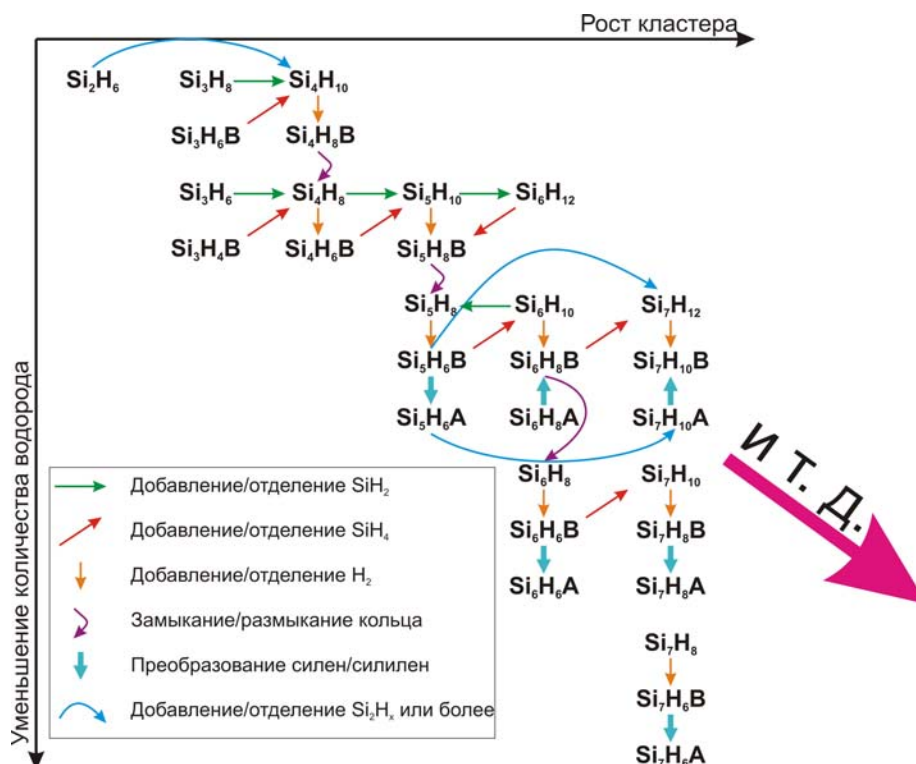


Рис. 4: Диаграмма роста кремниевого кластера, пассивированного водородом, при пиролизе моносилана¹⁴

Реакция образования связи кремний-кремний является экзотермической, также возбужденный водород при газокинетических столкновениях передает избыточную энергию радикалам Si_xH_y , так что необходимо снимать излишнее возбуждение преципитатов для смещения реакции в сторону образования наночастиц кремния. Для этого в реакции пиролиза применяется гелий в качестве буферного газа, либо второго рабочего. Введение гелия в качестве второго рабочего газа также позволяет увеличить расстояние между молекулами моносилана при реакции, что ведет к уменьшению размеров получаемых наночастиц.

При лазеро-стимулированном пиролизе наблюдается свечение в зоне реакции в диапазоне длин волн 400 – 800 нм (рис. 5), которое относят к люминесценции радикала SiH_2 ¹⁵.



Рис. 5: Фотография зоны реакции моносилана с излучением CO_2 -лазера.

Для получения композитных наночастиц в реакцию вводились дополнительные рабочие газы. По аналогии с моносиланом, в них происходит диссоциация молекул за счет поглощения энергии и ее передачи при газокинетических столкновениях. В Таблице 1 представлены основные данные по смесям газов для получения композитных наночастиц и возможный вид моды, которая возбуждается при газокинетических столкновениях с частотой согласно^{13, 16}.

Состав наночастицы	Дополнительный газ	Возбуждаемая мода	Частота колебания моды, см ⁻¹
Si-N	NH ₃	ν_2	931,6
Si-C	CH ₄	ν_4	1306
Si-B	BCl ₃	ν_3	950,7
Si	C ₂ H ₄	ν_7	949,5

Таблица 1. Сводная таблица по применению дополнительных газов при пиролизе

Этилен C₂H₄ вводился в качестве дополнительного газа в реакцию пиролиза в качестве агента, хорошо поглощающего излучение CO₂-лазера и передающего его столкновительно другим молекулам в реакции. При этом ИК-спектроскопией установлено, что диссоциация молекул этилена не происходит, и углерод не встраивается в радикалы. Таким образом, получаются частицы, содержащие только кремний, и этилен в такой реакции служит только для более эффективного возбуждения молекул моносилана.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наноразмерного порошка осуществлялся в проточном реакторе в струе смеси газов: моносилана SiH₄ и дополнительного (в различных экспериментах были гелий He, аммиак NH₃, метан CH₄, этилен C₂H₄, трихлорид бора BCl₃), окруженной цилиндрическим потоком буферного газа (аргон либо гелий). При необходимости газовая смесь перед областью реакции нагревалась при помощи нагревательного элемента, представляющего собой нихромовую спираль. Реакция пиролиза индуцируется непрерывным излучением CO₂-лазера ИЛГН-802 с длиной волны $\lambda=10,6\mu$, выходной мощностью порядка 65 Вт и диаметром луча 6 мм. Для фокусировки лазерного излучения применялась система линз из NaCl и ZnSe, диаметр луча в зоне реакции составил 0,5 мм. Внутри реактора (рис. 6) расположен капилляр, через который подается рабочий газ, и система подачи окружающего цилиндрического потока буферного газа. Реакция разложения происходит внутри кварцевой трубки для формирования струи и избегания осаждения полученных наночастиц на стенки камеры и оптические окна.

Реакция проходила при следующих параметрах: мощность лазерного излучения 65 Вт, диаметр луча в зоне реакции 0,5 мм, скорости потоков SiH₄ – 7 л/ч, буферного He – 100 л/ч, давление в камере – 590 торр.

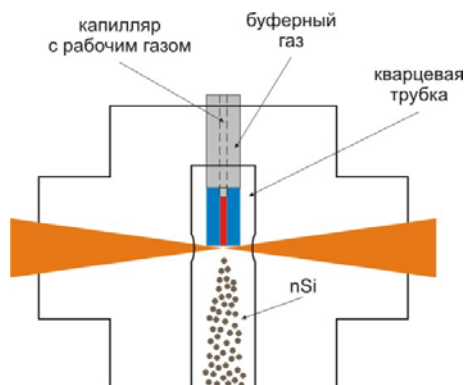


Рис. 6: Внутреннее строение проточного реактора

Сбор получившегося порошка осуществляется по окончании реакции в блоке со сменными фильтрующими ячейками в атмосфере аргона. Было замечено, что наночастицы, которые после реакции выдерживались некоторое время в атмосфере моносилана или тетрафторида кремния, проявляют лучшие люминесцентные свойства после химической обработки, поэтому для некоторых образцов проводилась их пассивация в соответствующем газе. В этом случае наночастицы оставлялись на 18 часов в фильтрующем блоке со смесью пассивирующего газа (SiH_4 или SiF_4) и аргона (соотношение парциальных давлений 1:10).

Полученные наночастицы исследовались при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с возможностью измерения дифракции электронов и фурье ИК-спектроскопии.

На ПЭМ изображении (рис. 7, слева) видно, что наночастицы имеют круглую форму и размер от 13 до 40 нм. На картине электронной дифракции (рис. 7, справа) хорошо различимы дифракционные кольца, свойственные кристаллическому кремнию.

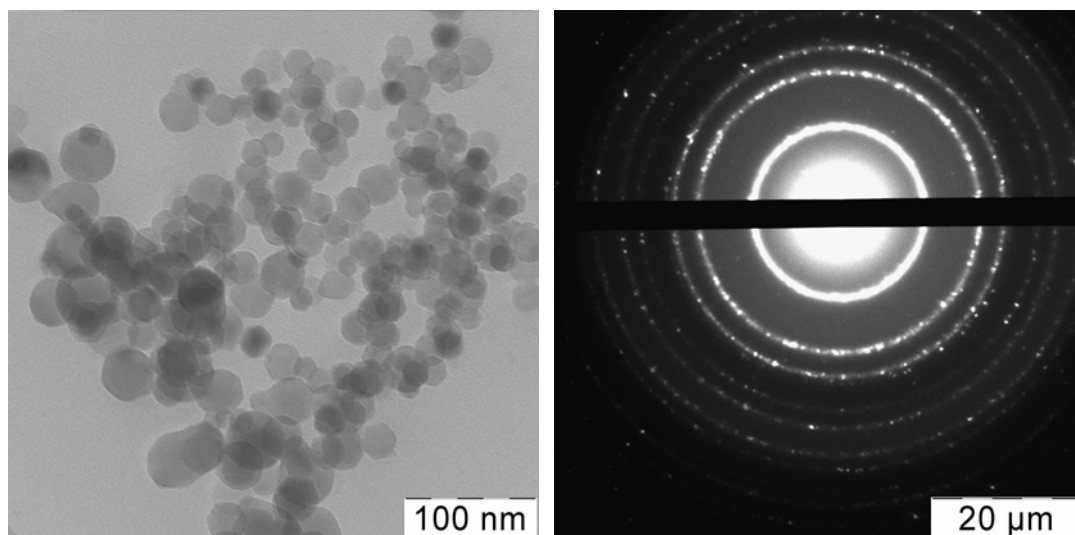


Рис. 7: ПЭМ изображение (слева) и картина электронной дифракции (справа) наночастиц кремния

В спектре ИК поглощения наночастиц кремния (рис. 8) присутствуют пики, относящиеся к колебаниям связей Si-Si (620 см^{-1}) и Si-H ($856, 904$ и 2098 см^{-1}). Пики в

области $2300\text{--}2350\text{ см}^{-1}$ связаны с поглощением CO_2 в атмосфере, а пики в области $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ с поглощением связей С-Н от примесей. Таким образом, в реакции пиролиза получают сферические кремниевые наночастицы, покрытые водородом.

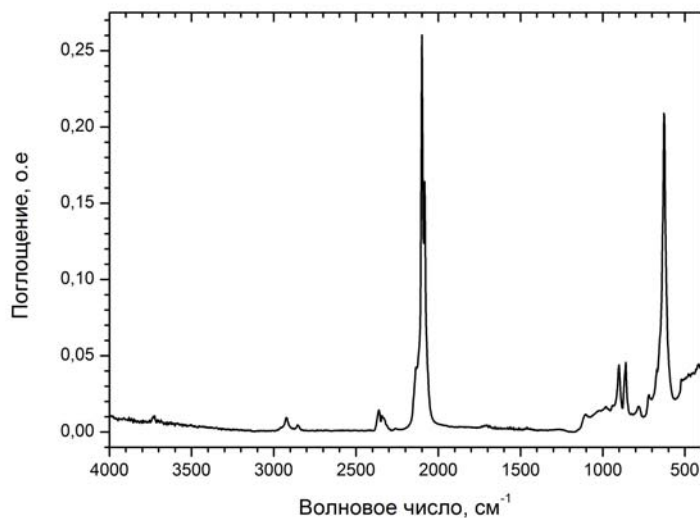


Рис. 8: Спектр ИК поглощения наночастиц кремния

При изменении параметров реакции меняются свойства полученных наночастиц, так увеличение мощности лазерного излучения ведет к более совершенной кристаллической структуре наночастиц, а предварительный нагрев газа уменьшает средний размер наночастиц в образце, что было подтверждено ПЭМ и дифракцией электронов.

Также при пиролизе смеси газов SiH_4+NH_3 , SiH_4+CH_4 , $\text{SiH}_4+\text{BCl}_3$ были получены композитные наночастицы, содержащие связи Si-N, Si-C и Si-B соответственно, что было подтверждено ИК и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией.

Полученные наночастицы не обладают люминесцентными свойствами. Для того, чтобы наночастицы начали люминесцировать в видимом диапазоне, необходимо выполнить два условия. Во-первых, размер наночастицы должен быть менее 8 нм для проявления квантово-размерного эффекта. Во-вторых, на поверхности частицы должны отсутствовать дефекты, чтобы избежать безызлучательную релаксацию возбуждения.

В качестве процесса, одновременно осуществляющего эти условия, была использована химическая обработка наночастиц в растворе $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HF}+\text{FeCl}_3$. При обработке в таком растворе хлорид железа является окислителем поверхности кремния, а плавиковая кислота стравливает окисленный слой, уменьшая размер нанокристалла и пассивируя поверхность. После такой обработки наночастицы приобретают люминесценцию в видимой области. При этом увеличение времени травления ведет к уменьшению среднего размера наночастиц в образце, что согласно теории квантово-размерного эффекта, ведет к увеличению ширины запрещенной зоны кремния и, соответственно, к увеличению энергии люминесценции. На рис. 9 приведены спектры люминесценции наночастиц кремния для трех времен обработки при возбуждении 398 нм. Видно, что увеличение времени травления сдвигает максимум люминесценции с

630 до 590 нм.

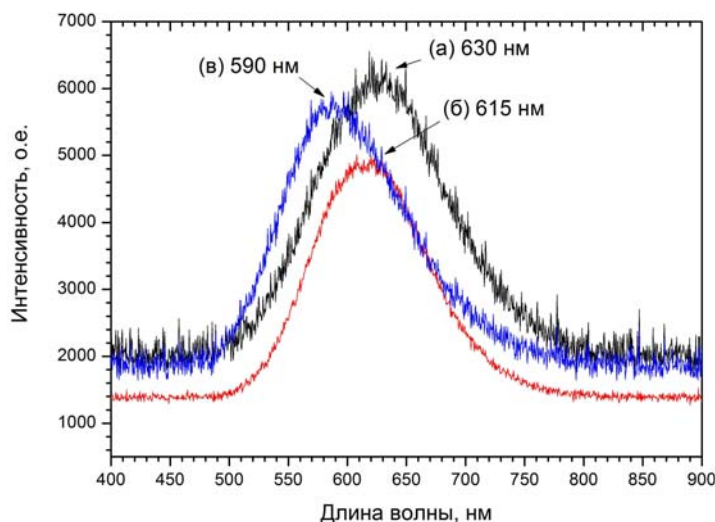


Рис. 9: Люминесценция наночастиц кремния при увеличении времени химической обработки (а) – (в)

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты синтеза кремниевых наночастиц и композитных наночастиц на основе кремния при лазеро-стимулированном пиролизе моносилана. Рассмотрены основы кинетики реакции. Было продемонстрировано, что изменение параметров реакции пиролиза влечет за собой изменение свойств получаемых наночастиц. Для получения люминесцирующих наночастиц необходимо, чтобы размеры наночастиц в образце были не больше единиц нанометров с хорошо пассивированной поверхностью. В принципе такие частицы можно получить сразу после реакции пиролиза. Однако для этого необходимо подобрать соответствующий режим реакции. К сожалению, нет строгой теории лазерного пиролиза моносилана и влияния параметров реакции, таких как мощность лазерного излучения, давления в рабочей камере скорости потоков и предварительного нагрева газов на свойства получаемых наночастиц. Это тема для дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Huisken, H. Hofmeister, B. Kohn, M.A. Laguna and V. Paillard, "Laser production and deposition of light-emitting silicon nanoparticles", *Appl. Surf. Sci.*, **154–155**, 305–313 (2000).
- [2] M. Ehbrecht and F. Huisken, "Gas-phase characterization of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane", *Phys. Rev. B*, **59**, 2975–2985 (1999).
- [3] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi and K. Takeda, "Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell", *Phys. Rev. B*, **48**, 4883–4886 (1993).
- [4] X. Li, Y. He, S. S. Talukdar and M. T. Swihart, "Process for preparing macroscopic quantities of brightly photoluminescent silicon nanoparticles with emission spanning the visible spectrum", *Langmuir*, **19**, 8490–8496 (2003).
- [5] R. D'Amato, M. Falconieri, M. Carpanese, F. Fabbri, and E. Borsella, "Strong luminescence emission enhancement by wet oxidation of pyrolytic silicon nanopowders", *Appl. Surf. Sci.*, **253**,

- 7879–7883 (2007).
- [6] S. Botti, R. Coppola, F. Gourbilleau and R. Rizk, “Photoluminescence from silicon nanoparticles synthesized by laser-induced decomposition of silane”, *J. Appl. Phys.*, **88** (6), 3396–3401 (2000).
- [7] A. Vladimirov, S. Korovin, A. Surkov, E. Kelm and V. Pustovoy, “Tunable luminescence of silicon nanoparticles”, *AIP Conf. Proc.*, **1275**, 58–62 (2010).
- [8] A. Vladimirov, S. Korovin, A. Surkov, E. Kelm and V. Pustovoy, “Synthesis of luminescent Si nanoparticles using the laser induced pyrolysis”, *Las. Phys.*, **21** (4), 830–835 (2011).
- [9] E. Kelm, S. Korovin, V. Pustovoy, A. Surkov and A. Vladimirov, “Luminescent silicon nanoparticles with magnetic properties – production and investigation”, *Appl. Phys. B*, **105** (3), 599–606 (2011).
- [10] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046–1048 (1990).
- [11] E. Koudoumas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, V. Pustovoy and V. Ogluzdin, “Nonlinear optical response of silicon nanocomposites”, *Proc. SPIE*, **4762**, 297–301 (2002).
- [12] K. Klostranec and W.C. Chen, “Quantum dots in biological and biomedical research: recent progress and present challenges”, *Adv. Mater.*, **18**, 1953–1964 (2006).
- [13] К. Накамото, *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*, М., 536 (1991).
- [14] M. T. Swihart and S. L. Girshick, “Thermochemistry and kinetics of silicon hydride cluster formation during thermal decomposition of silane”, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 64–76 (1999).
- [15] E. Borsella, S. Botti, L. Caneve, L. Dominicis and R. Fantoni, “IR multiple-photon excitation of polyatomic molecules: a route towards nanostructures”, *Phys. Scr.*, **78**, 058112 (2008).
- [16] W. Ren, D. F. Davidson and R. K. Hanson, “IR laser absorption diagnostic for C₂H₄ in shock tube kinetics studies», *Int. J. Chem. Kin.*, online first.