Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№3) 2019 PP.133-138

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА И УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ В ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ

Р.Х. Ашуров[1], Б.Е. Умирзаков[1,2], Б.Л. Оксенгендлер[1], В.М. Ротштейн[1], Х.Б. Ашуров[1,2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан
[2]Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан
(Получена 18.12.2018)

Мотт-Герни схемаси асосида кремний нанозарраларининг $SiH_3^+ \rightarrow SiH_3^0$ кўринишдаги ўсиш жараёнининг физик модели таклиф қилинди. Моносиландан кремний нанозарраларини ҳосил бўлиши, қайта зарядланиш ва ўсиш жараёнини тўхтатиш копцепцияси яратилди. Моносиланнинг турли босим қийматларида чангли плазма усули билан кремний нанозарралари ўстирилди. Зарралар ўлчамларининг моносилан босимига боғлиқлик графики копцепциянинг тўғрилигини кўрсатди.

Предложена физическая модель процесса роста наночастиц кремния в форме $SiH_3^+ \rightarrow SiH_3^0$ на основе схемы Мотта-Герни. Разработана концепция процесса формирования наночастиц из моносилана с учетом перезарядки и остановки роста. Осуществлен рост наночастиц кремния в пылевой плазме при различных давлениях моносилана. Показано, что зависимость размера частиц от давления моносилана подтверждает достоверность предложенной концепции.

A physical model is proposed for the growth of silicon nanoparticles in the form $SiH_3^+ \rightarrow SiH_3^0$ based on the Mott-Gurney scheme. The concept of the formation of silicon nanoparticles from monosilane was developed, taking into account charge exchange and growth arrest. Silicon nanoparticles were grown in dust plasma at various pressures of monosilane. It is shown that the dependence of the particle size on the pressure of monosilane confirms the validity of the proposed concept.

I. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы стремительно находят свое применение в различных сферах, благодаря своим уникальным свойствам. В частности, применение наночастиц кремния повышает эффективность солнечных батарей [1], энергоемкость аккумуляторов [2], также их можно одновременно использовать и для уничтожения раковых опухолей путем их нагрева до сверхвысоких температур, и для замера температур внутри организма [3]. Еще одним очень перспективным направлением является создание лекарств на основе биосовместимых и биодеградируемых наночастиц кремния [4]. Однако, несмотря на заметный прогресс, получение наночастиц кремния заданного размера остается сложной задачей. Поэтому поиск путей синтеза наночастиц кремния доступными и легко контролируемыми методами является весьма актуальным.

Одним из перспективных путей синтеза наночастиц с контролируемыми размерами является их формирование разложением из моносилана. Процесс роста наночастиц включает в себя следующие последовательные этапы: зарождение, приводящее к образованию и накоплению частиц "пыли" размером в несколько

нанометров (100–1000 атомов Si); агломерацию этих «проточастиц» при достижении критических плотностей (несколько 10^{11} $см^{-3}$); дальнейший рост в результате процесса радикального прилипания, когда разряд предотвращает дальнейшую агломерацию [5]. Процесс образования зародыша и переход к фазе агломерации является быстрым процессом, который за 10–100 мс образует наночастицы кремния с размером 2–4 нм. Эти частицы нейтральны и гидрогенизированы с низким содержанием водорода. Их кристаллическая структура похожа на монокристаллическую [6]. Степень кристалличности таких частиц оценена в работе [7]. Большинство первых наночастиц являются нейтральными, и изменения происходят из-за изменения частоты столкновений электронов. Их нейтральность связана с их размерами. Для частиц с размером <<2 нм время прилипания электрона составляет 100 мс, и это время почти на два порядка больше, чем время быстрой ион-ионной рекомбинации, поэтому большинство частиц в этот период остаются нейтральными [8]. С увеличением размера частиц увеличивается вероятность прилипания электронов. Следовательно, в плазме удерживаются только те частицы, которые не меньше 2 нм, из-за размерного эффекта электронного прилипания в плазме. Учитывая возможность удержания отрицательных ионов в электроположительной плазме, можно сказать, что зародышеобразование частиц происходит по анионному каналу. В данном случае на поверхность этих частиц осаждаются радикалы. Когда числовая плотность их атомов достигает своего критического значения (несколько 10^{11} $см^{-3}$), что соответствует среднему расстоянию между наночастицами около 1 мкм, начинается фаза агломерации [9]. При таких концентрациях присоединение отрицательных ионов радикалов, таких как частицы SiH_3, к зародышам с размерами больше 2 нм становится быстрее, чем скорость цепной реакции, в результате которой образуются новые частицы. Когда размер частиц достигает критического значения, цепная реакция роста кластера становится намного медленнее и, наконец, останавливается процессом ион-ионной рекомбинации. Однако неконтролируемая агломерация наночастиц затрудняет контроль размера наночастиц и их монодисперсность. В данной статье рассматривается возможность контроля процессов роста, перезарядки и механизмы остановки дальнейшего роста кластеров.

В самой общей постановке вопроса интересно наблюдать за величиной кластера $(SiH_3)_{i=n^*}$, который в цепи последовательных превращений оказывается одним из наиболее устойчивых состояний. Причем, есть много путей, приводящих к состоянию $(SiH_3)_{n^*}$, время жизни которого больше времени его оседания на дно реактора. Число участников, взаимодействие которых приводит к образованию $(SiH_3)_{i=n^*}$, достаточно велико [10]. Такое обилие путей ставит задачу о необходимости фундаментальной концепции, которая рассортировала бы отдельные процессы, как рост кластера и участие в этом росте эффекта перезарядки, так и механизма остановки дальнейшего роста этого кластера до требуемого состояния.

II. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Среди кандидатов на фундаментальные основы при разработке концепции особое внимание обращает на себя схема Мотта-Герни (Авторы схемы высказали предположение, что электроны, освобождающиеся при поглощении энергии в

кристалле, захватываются центрами, сообщая им отрицательный заряд). Применительно к рассматриваемой проблеме ситуация выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} A^0 + e \to A^-, \quad & A^- + A_1^+ \to A_2^0 \\ A_2^0 + e \to A_i^-, \quad & A_i^- + A_i^+ \to \ldots \\ A_{n-1} + e \to A_{n-1}^-, \quad & A_{n-1}^- + A_1^+ \to A_n^0 \end{aligned} \qquad (1)$$

В отличие от уже известных применений схемы Мотта-Герни, в нашей системе механизм остановки роста логично связать с особенностью наноразмерности частицы, а именно, уменьшением энергии ионизации частицы A_{n+1}^-, причем до такого уровня, когда эта энергия ионизации соразмерна с *kT*. Из этого следует, что система A_{n+1}^- оказывается неустойчивой, т.е. захват электрона на последней орбите немедленно сменяется освобождением электрона из орбиты и его уходом назад в вакуум. Можно предположить, что это и есть максимально возможный размер кластера, поскольку он как нейтрал фактически не притягивает частицу A_n^+ (см. рис. 1)

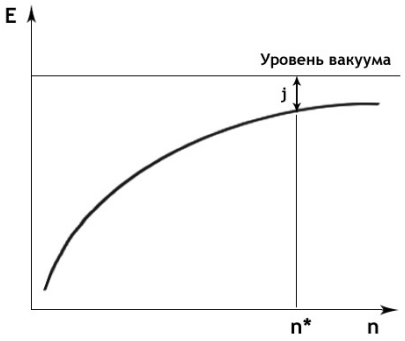


Рис. 1. В точке $n=n^*$ электрон может легко покинуть частицу. После этого кластер A_n^0 уже не притягивает ион частицы.

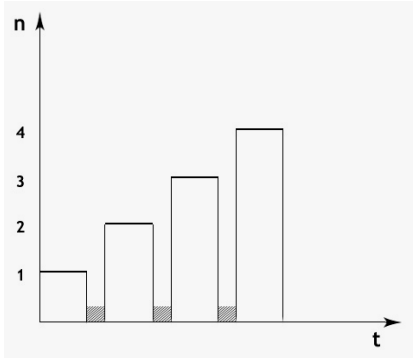


Рис. 2. Процесс роста кластеров.

В качественном виде кинетику роста наночастицы можно представить схематически, как показано на рис. 2. Здесь *n* – число атомов в кластере, размер которого $R = \sqrt[3]{n}$. Заштрихованные участки соответствуют времени перемещения иона A_i^+ к заряженному кластеру A_i^-. Незаштрихованные участки – время жизни кластеров в отрицательно заряженном состоянии. Время t^* соответствует росту наночастицы n^*.

При достаточно больших n^* вид прирастающих ступенек на одну частицу представляет почти гладкую кривую. Тут важный момент состоит в том, что с повышением давления рабочего газа в реакторе число положительно заряженных ионов A_i^+ в единице объема возрастает. Исходя из этого, среднее расстояние от отрицательного иона A_i^- до ближайшего положительного иона A_i^+ можно описать по формуле Чандрасекара [5]:

$$R < A_i^- - A_i^+ > \sim 0.53(n_{A^+})^{-1/3}. \quad (2)$$

При высоких давлениях, т.е когда расстояние между частицами намного больше их длины свободного пробега, движение A_i^+ до кластера A_i^- будет происходить за время:

$$\tau \approx 0.53 \frac{1}{(n_{A_1^+})^{1/3} \mu\varepsilon}, \quad (3)$$

где μ – подвижность частицы A_i^+ в газе, $\varepsilon = \dfrac{e}{0.53(n_{A_1^+})^{-1/3}}$ – средняя велечина напряженности поля между частицами A_i^+ и A_i^-.

Исходя из этого, можно оценить время, требуемое для возрастания кластера до максимального размера, следующим образом:

$$\tau_{n^+} = n^- \tau_1. \quad (4)$$

Возможное отличие этого выражения от истинного времени роста связано с наличием времени жизни кластера в отрицательном состоянии, которое отмечено на графике в виде незаштрихованных участков. Такое представление процесса роста, характерное для эволюции двух типов зарядов, необходимо адаптировать к схеме перезарядки в рамках рассматриваемой конкретной плазмохимической задачи. Для этого нужно исходить из того ясного обстоятельства, что присутствуют разные частицы, несущие разные заряды; также протекает множество процессов, каждый из которых имеет свою характерную длительность τ_j.

В рассматриваемом случае, исходя из физической реальности, можно следить за концентрацей возрастающих по своим размерам кластеров SiH_3^+ / SiH_3^0. Более того, в случае последней перезарядки $(SiH_3^+)_n + e \rightarrow (SiH_3^0)_n$ рост завершается, и мы получаем кластер нужного размера.

На основе полученных данных можно написать уравнение кинетики эволюции кластера $(SiH_3^+)_i$

$$dA_i^+ / dt = kA_{i-1}^0 A_1^+ + k_e^{\uparrow} A_i^0 - k_e^{\downarrow} A_i^+ e, \quad (5)$$

где A_i^+ и A_i^0 – соответствующие концентрации $(SiH_3^+)_i$ в зарядовых состояниях, i – размер кластера.

Первый член $kA_{i-1}^0 A_1^+$ – рождение A_i^+ после присоединения A_1^+. Второй член $k_e^{\uparrow} A_i^0$ – рождение A_i^+ после ионизации A_i^0.

Таким образом, на основе анализа процессов распада молекулы моносилана и роста устойчивых кластеров, состоящих из атомов кремния и водорода, получено кинетическое уравнение формирования наночастиц $(SiH_3^+)_i$, которое опысывает зависимость роста наночастиц от концентрации рабочего газа.

III. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного продукта реакции использовали моносилан, разбавленный аргоном. Реакционную камеру откачивали до давления 3×10^{-4} Торр.

После прогрева в камеру подавали моносилан с расходом 200 $см^3$/мин и устанавливалось рабочее давление 30 Па, мощность низкочастотного генератора составляла 600 Вт, плазма возбуждалась на частоте 50 кГц. Давление силана в камере колебалось от 0.3 до 2 Торр.

Для определения размеров образцов нанокристаллического кремния был проведен гранулометрический анализ с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния полученных образцов регистрировали на InVia Raman спектрометре производства компании «Renishaw», Великобритания, при возбуждении линиями Cobolt CW 532 nm DPSS лазера 532 нм.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, в рамановских спектрах нанокристаллов кремния наблюдается красный сдвиг, зависящий от размера наночастиц [11-12]. Для частиц размером более 60 нм максимум приходится на 522 $см^{-1}$, очень близко к значению для объемного кремния. С уменьшением размера частиц сдвиг смещается в сторону уменьшения энергии. На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния, полученные для образцов нанокристаллического кремния, средний размер частиц которых соответствует 16 нм, 27 нм и 50 нм.

Как видно из рис. 3, для частиц размером 50 нм максимум приходится на 519 $см^{-1}$, что довольно близко к значению для объемного кремния, а с уменьшением размера частиц сдвиг смещается в сторону уменьшения энергий.

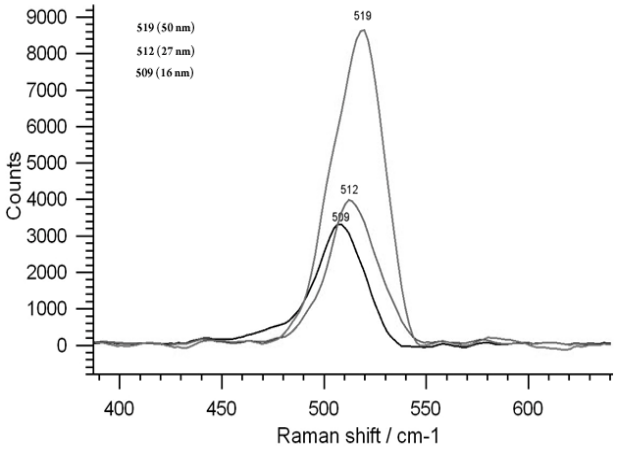


Рис. 3. Семейство спектров комбинационного рассеяния нанокристаллов кремния с размерами 16 нм, 27 нм и 50 нм.

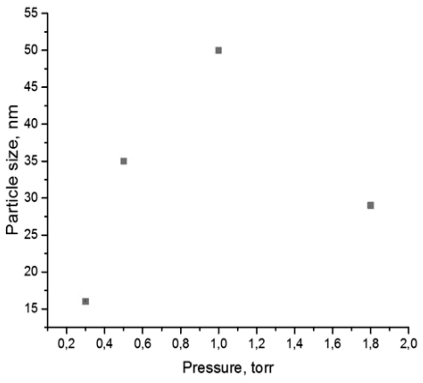


Рис. 4. Зависимость размера наночастиц кремния от давления силана.

Для подтверждения предложенной концепции был составлен график, описывающий зависимость размера наночастиц кремния от парциального давления силана (рис. 4).

Как видно из рис. 4, размер частиц растет по мере увеличения давления силана, что соответствуют их зависимости по формуле (2). Максимальное значение 50 нм достигает при давлении силана 1 Торр. Дальше частица не растет. Первый член

уравнения (5) имеет максимальное значение. Дальнейшее увеличение давления силана при прочих равных параметрах процесса, приводит к довольно интересному эффекту. При высоких давлениях размер частиц уменьшается. Это объясняется тем, что в целом длина свободного пробега электронов и ионов уменьшается, и не все электроны и ионы под воздействием электрического поля наберут необходимую энергию для генерации процесса роста.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс роста кластеров можно адаптировать к схеме Мотта-Герни. Управляя процессом остановки роста, можно добиться роста кластера до нужного размера. Разработана концепция процессов роста, перезарядки и остановки роста. Составлена зависимость размера частиц от давления силана в реакторе. Разработанная концепция экспериментально подтверждена.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Furasova, E. Calabró, E. Tiguntseva, E. Ushakova, E. Ubyivovk, V. Mikhailovskii, A. Zakhidov, S. Makarov, A. Di Carlo, Advanced Optical Materials **6**, Issue 21 (2018); https://doi.org/10.1002/adom.201800576
2. M. Aghajamali, H. Xie, M. Javadi, W.P. Kalisvaart, J.M. Buriak, and J. Veinot, Chemistry of Materials **30** (21), 7782 (2018).
3. G. Zograf, M. Petrov, D. Zuev, P. Dmitriev, V. Milichko, S. Makarov, and P. Belov, Nano Letters **17** (5), 2945 (2017); DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00183
4. E. Tolstik, L. Osminkina, Ch. Matthäus, M. Burkhard, K. Tsurikov, U. Natashina, V. Timoshenko, R. Heintzmann, J. Popp, V. Sivakov, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine **12**, Issue 7, 1931 (2016); DOI: https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.04.004
5. L. Boufendi, M.Ch. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, and M. Mikikian, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 174035 (2011).
6. M. Cavarroc, M. Mikikian, G. Perrier, Appl. Phys. Lett. **89**, 013107 (2006); doi: 10.1063/1.2219395
7. R. Ashurov, T. Turdaliev, I. Ashurov, V. Rotshteyn, Appl. Sol. Energy **53**, 334 (2017).
8. L. Worner, E. Kovacevic, J. Berndt, H. Thomas, L. Boufendi, New Journal of Physics **14**, 023024 (2012).
9. J. Berndt, E. Kovačević, I. Stefanović, Journal of Applied Physics **106**, 063309 (2009); doi: 10.1063/1.3224874
10. Mark J. Kushner, Journal of Applied Physics **63**, 2532 (1988); doi: 10.1063/1.340989
11. G. Faraci at al., Phys. Rev. B **73**, 033307 (2006).
12. C. Meier at al., Phisica E **32**, 155 (2006).