

08.1

Синтез ориентированных массивов „микроканатов“ из нанопроволок окиси кремния методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой

© Е.А. Баранов, А.О. Замчий, С.Я. Хмель

Новосибирский государственный университет
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
E-mail: khmel@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2013 г.

Впервые синтезированы ориентированные массивы пучков („микроканатов“) нанопроволок окиси кремния из смеси моносилана с водородом методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Синтез осуществлялся на подложках монокристаллического кремния, покрытых частицами оловянного катализатора микронного размера. Из частицы катализатора вырастает пучок („микроканат“) нанопроволок окиси кремния, каждая из которых имеет диаметр примерно 15 нм. По-видимому, синтез осуществляется по известному механизму „пар–жидкость–кристалл“, причем одновременно несколько нанопроволок растет с поверхности одной частицы катализатора. Скорость роста микроканатов около 25 нм/с при температуре синтеза 400°C. Для объяснения результатов предложена возможная модель роста.

В настоящее время нанопроволоки кремния, окиси цинка и других материалов привлекают пристальное внимание исследователей для изготовления солнечных элементов (СЭ) третьего поколения [1–4]. В лабораторных условиях уже созданы СЭ с эффективностью 5.6%, которая сопоставима с КПД тонкопленочных кремниевых солнечных элементов [1]. В данной работе предлагается использовать нанопроволоки окиси кремния. Они обладают разнообразной морфологией и имеют хорошие фотолюминесцентные свойства в коротковолновой области спектра. Нанопроволоки окиси кремния можно синтезировать по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [5] на частицах катализатора

из газовой фазы методом химического газофазного осаждения [6], в том числе усиленного плазмой [7]. При синтезе нанопроволок для СЭ стараются использовать в качестве катализатора такие металлы как олово [1,7] или индий [3,7], которые при попадании в кремний не создают эффективных рекомбинационных центров. Недавно частицы легкоплавкого олова были использованы как эффективный катализатор для масштабного синтеза ориентированных массивов нанопроволок окиси кремния указанными выше методами [6,7].

Целью работы является исследование процесса синтеза нанопроволок окиси кремния на частицах оловянного катализатора из смеси моносилана с водородом методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. До настоящего времени этот метод использовался для осаждения тонких пленок кремния с высокими скоростями роста. Описание метода можно найти в работах [8,9].

В данной работе впервые были синтезированы нанопроволоки окиси кремния методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Эксперименты проводились в вакуумной камере с форвакуумной откачкой, с давлением до 17 Па. Рабочие газы водород и моносилан поступали в камеру через сопло диаметром 2 мм. Расход водорода и моносилана составлял 386 и 1 сссм соответственно. Камера оборудована форвакуумной электронной пушкой с плазменным катодом, подобной описанной в [10]. Она генерировала электронные пучки с энергией 600 eV и током 40 mA. В качестве подложек для синтеза нанопроволок использовались пластины монокристаллического кремния *n*-типа, легированные мышьяком, с ориентацией (111). Подложки подвергались предварительной очистке, в том числе обрабатывались 5%-ным раствором плавиковой кислоты для удаления слоя естественного окисла. На подготовленные подложки методом термовакuumного осаждения наносилась пленка олова толщиной около 100 nm.

Частицы оловянного катализатора формировались непосредственно перед процессом синтеза нанопроволок путем отжига в вакуумной камере с последующей обработкой водородной плазмой. Обработка водородной плазмой использовалась для частичного восстановления пленки окисла на поверхности частиц, при этом частицы катализатора приобретали более сферическую форму. Затем, без нарушения вакуума, синтезировались нанопроволоки путем добавления к водороду моносилана. Время синтеза составляло 10 min.

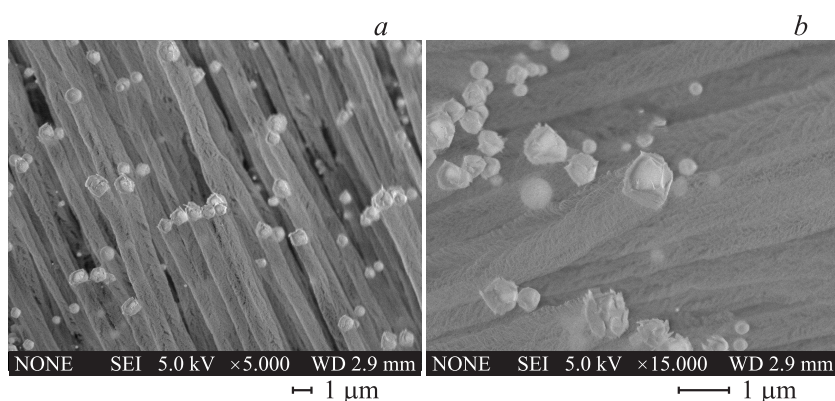


Рис. 1. Изображение микроструктур, состоящих из нанопроволок окиси кремния, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа: *a* — общий вид упорядоченной структуры $\times 5000$; *b* — тонкая структура микроканата $\times 15\,000$.

На рис. 1 представлены изображения плотного массива ориентированных пучков нанопроволок, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии: а) при увеличении $\times 5000$, б) при увеличении $\times 15\,000$. Из рисунка видно, что из каждой частицы катализатора выходит пучок нанопроволок („микроканат“), который, по-видимому, с другой стороны присоединен к подложке. Частицы катализатора имеют примерно сферическую форму с кусочками окиси олова на поверхности. Диаметр „микроканата“ примерно равен размеру частицы катализатора, при этом средний размер частиц около $1\ \mu\text{m}$. Пучок нанопроволок выходит из нижней части частицы катализатора, в то время как в верхней части они отсутствуют. „Микроканаты“ взаимно ориентированы и образуют своеобразный вертикальный „лес“. Отдельные нанопроволоки имеют средний диаметр примерно $15\ \text{nm}$, который не изменяется вдоль всей длины. Таким образом, единичная нанопроволока представляет собой цилиндр, который изгибается в пространстве вокруг какого-то среднего положения в пределах „микроканата“. Поэтому можно предположить, что они образованы из аморфного материала. В работе [6] нанопроволоки с частицами катализатора демонстрируют примерно такую же медузоподобную морфологию, когда с одной стороны частицы катализатора вырастает пучок нанопроволок.

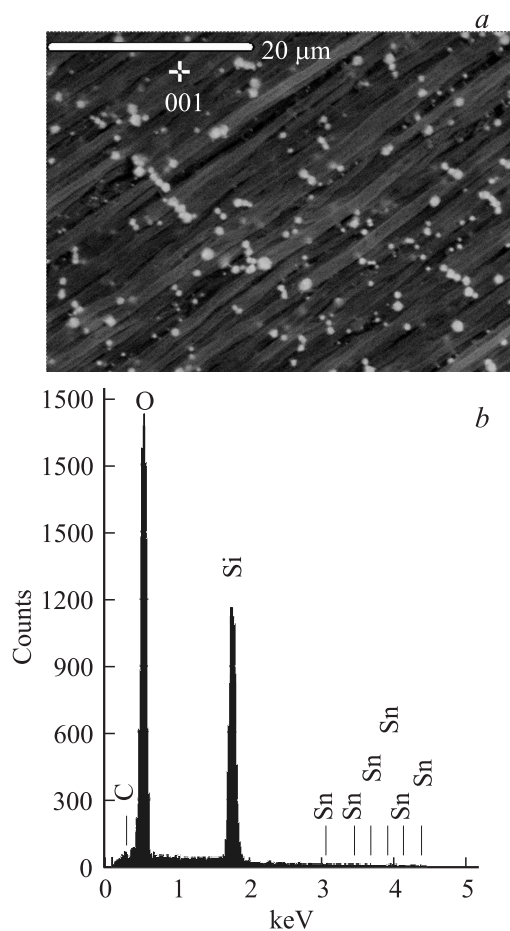


Рис. 2. Рентгеноспектральный микроанализ нанопроволок окиси кремния: *a* — изображение области записи спектра; *b* — элементный спектр, полученный в точке 001.

На рис. 2 представлены результаты рентгеноспектрального анализа синтезированных пучков нанопроволок. На спектре основные линии связаны с кремнием и кислородом, также присутствуют следы углерода и олова. Соотношение между кислородом и кремнием составляет

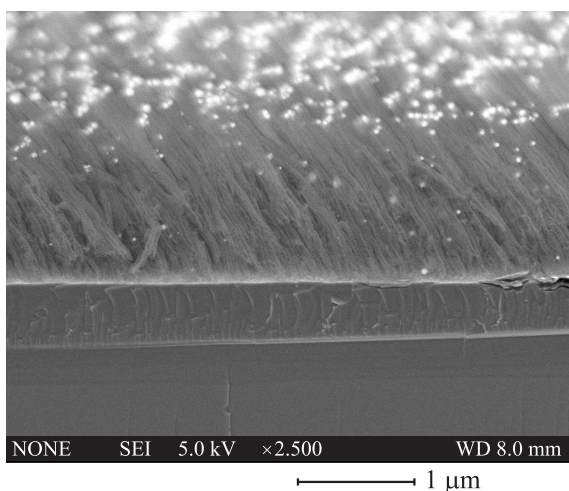


Рис. 3. СЭМ изображение поперечного сечения кремниевой подложки с ориентированным и плотным массивом пучков нанопроволок окиси кремния.

$\text{Si} : \text{O} = 1 : 2.4$. Таким образом, можно сделать вывод, что нанопроволоки состоят из окиси кремния SiO_2 . Избыток кислорода в спектре, по-видимому, обусловлен тем, что в область наблюдения попадают частицы катализатора с пленками окиси олова.

На рис. 3 представлено СЭМ-изображение поперечного сечения кремниевой подложки с ориентированным и плотным массивом пучков нанопроволок окиси кремния. Видно, что пучки нанопроволок окиси кремния растут с поверхности подложки, которая представляет собой легированный слой толщиной примерно $5 \mu\text{m}$, и заканчиваются частицей катализатора. Длина „микроканалов“, образующих „лес“, примерно одинакова, поэтому на СЭМ-изображении частицы катализатора образуют единый слой. Есть небольшое количество частиц катализатора меньшего размера, но для них и длина пучка нанопроволок тоже заметно меньше. Они как бы тонут внутри массива „микроканалов“. Длина пучков составляет примерно $16 \mu\text{m}$ и, значит, скорость роста нанопроволок равна 25 nm/s .

При синтезе нанопроволок по механизму „пар–жидкость–кристалл“ возможны 2 моды или 2 режима роста: в одном режиме из частицы

катализатора растет только одна нанопроволока, причем частица находится на ее вершине, в другом режиме из частицы катализатора растет одновременно несколько нанопроволок, и частица остается на подложке [6,7]. В данной работе реализуется 2-й режим синтеза, однако частица катализатора оказывается на вершине пучка нанопроволок. Атомы кремния и кремнийсодержащие радикалы поступают в частицу катализатора из силановой плазмы. Возможным источником атомов кислорода для роста нанопроволок окиси кремния может быть окись олова в частицах катализатора, которая разлагается под действием водородной плазмы. В результате происходит синтез нанопроволок окиси кремния на частицах оловянного катализатора, примерно так же, как в работах [6,7]. Однако в данном случае нанопроволоки растут из нижней части частицы катализатора. Возможно, это следствие неравномерного нагрева частицы плазмой: со стороны плазмы частица горячая, а со стороны подложки холодная. Поэтому в нижней части частицы катализатора реализуются условия для образования пересыщенного расплава и синтеза нанопроволок.

Понятно, что такой механизм будет реализоваться для достаточно крупных частиц. В результате происходит как бы самоорганизация процесса, приводящая к отбору частиц катализатора примерно одного размера, на которых синтезируются пучки нанопроволок. Более мелкие частицы остаются внизу, и они играют заметно меньшую роль в процессе синтеза. Если плотность частиц катализатора достаточно высока, то и плотность пучков нанопроволок будет достаточно высокой, а сами пучки будут ориентированы вдоль потока силановой плазмы (т.е. вертикально) из-за конкуренции друг с другом. Длина пучков пропорциональна размеру частицы катализатора, что также согласуется с предположением о роли окиси олова в процессе синтеза. Более того, максимальная длина будет определяться запасом окиси олова в частице катализатора и рост будет прекращаться по достижении этой длины, примерно так же, как описано в работе [7].

Таким образом, впервые был осуществлен синтез ориентированных массивов пучков („микроканалов“) из нанопроволок окиси кремния методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой из смеси моносилана с водородом. По-видимому, синтез осуществляется по известному механизму „пар–жидкость–кристалл“, причем атомы кремния поступают из газовой фазы, а атомы кислорода из окиси олова, присутствующей в частицах катализатора.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-00740-а, федеральной целевой программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы“ (ГК № 14.518.11.7021), федерально целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы (ГК № 14.132.21.1404).

Список литературы

- [1] *O'Donnell B., Yu L., Foldyna M., Roca i Cabarrocas P.* // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. P. 2299–2302.
- [2] *Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.* // *ФТП*. 2009. Т. 43. Вып. 12. С. 1585.
- [3] *Xie X., Zeng X., Yang P., Li H., Li J., Zhang X., Wang Q.* // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. P. 621.
- [4] *Kuang Y., van der Werf K.H.M., Houweling Z.S., Di Vece V., Schropp R.E.I.* // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. P. 2209–2213.
- [5] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 4. P. 89.
- [6] *Carole D., Brioude A., Pillonnet A., Lorenzzi J., Kim-Hak O., Cauwet F., Ferro G.* // *J. Crystal Growth*. 2011. V. 320. P. 55.
- [7] *Yu L., O'Donnell B., Alet P.-J., Conesa-Boj S., Peiro F., Arbiol J., Roca i Cabarrocas P.* // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 225 604.
- [8] *Sharafutdinov R.G., Khmel S.Ya., Shchukin V.G., Ponomarev M.V., Baranov E.A., Volkov A.V., Semenova O.I., Fedina L.I., Dobrovolsky P.P., Kolesov B.A.* // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2005. V. 89. P. 99–111.
- [9] *Khmel S.Ya.* // *J. Engineering Thermophysics*. 2012.V. 21. P. 52.
- [10] *Burdovitsin V., Oks E.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1999. V. 70. P. 2975.