

## Краткие сообщения

06;10;12

### Формирование кремниевых сферических наночастиц в расплавленном алюминии

© Ю.П. Волков, В.Б. Байбурин, Н.П. Коннов

Саратовский государственный технический университет,  
410016 Саратов, Россия  
e-mail: bai@sstu.saratov.su

(Поступило в Редакцию 25 июня 2003 г.)

Методами трансмиссионной электронной микроскопии и электронной микродифракции установлено, что при растворении кремния в расплавленном алюминии формируется значительное количество кремниевых сферических частиц нанометровых размеров (от нескольких десятков nm до 1.5 nm). При растворении полученных кремниевых частиц в толуоле раствор приобретает бледно-розовую окраску и коэффициент пропускания на длине волны 300 nm уменьшается в пять раз. При этом в растворе толуола обнаружено большое количество одинаковых по размеру кремниевых сферических частиц диаметром 1.5 nm.

#### Введение

В настоящее время значительный интерес вызывают наноразмерные структуры, сформированные из различных полупроводниковых материалов, в частности нитевидные нанокристаллы из кремния, арсенида галлия и др. [1]. Однако до настоящего времени публикации о получении сферических кремниевых частиц нанометрового размера, по нашим данным, отсутствуют.

В настоящей работе описывается способ формирования нанометровых кремниевых сферических частиц, основанный на известном явлении растворения твердого кремния в некоторых расплавленных металлах, в частности в алюминии (при этом кремний не взаимодействует с металлом химически) [2]. Приводятся данные трансмиссионной электронной микроскопии и электронной микродифракции, о полученных кремниевых сферических наночастицах и спектр пропускания раствора кремниевых наносфер в толуоле.

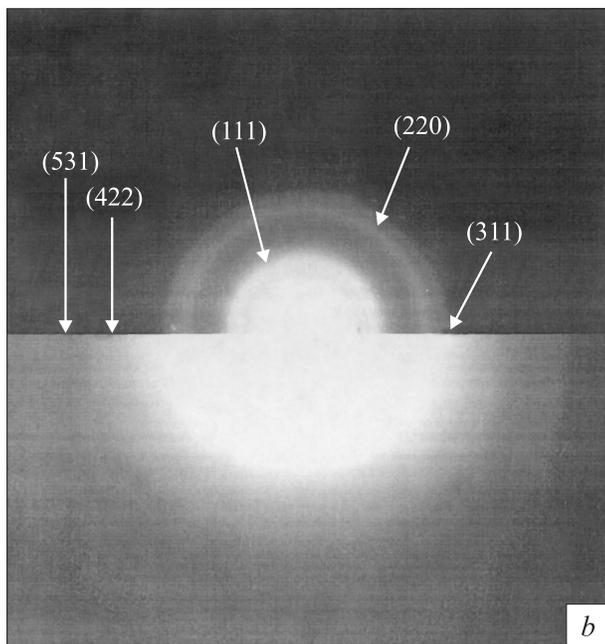
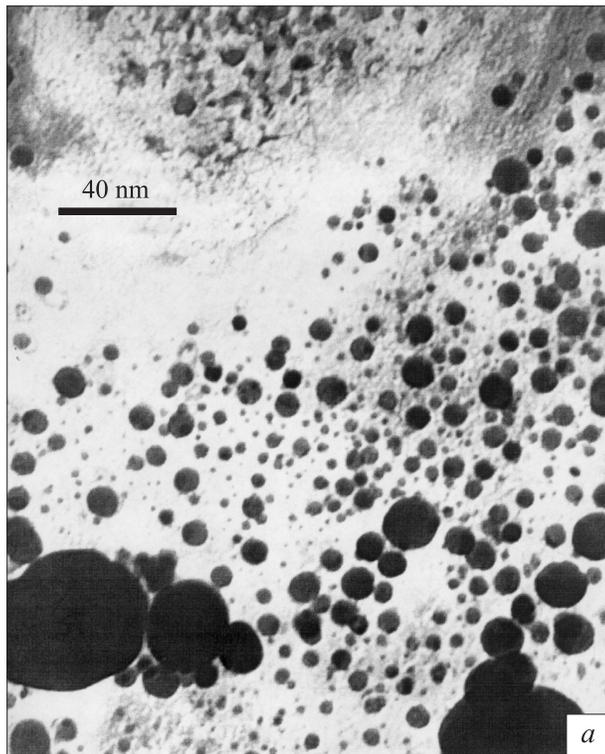
#### Эксперимент

Небольшое количество ( $\sim 0.04$  g) чистого алюминия (99.99%) помещалось на поверхность полированной монокристаллической кремниевой пластины (ЭКДБ-10-26, ориентация 111, толщина 0.38 mm). Кремниевая пластина находилась в вакуумной напылительной установке (Hitachi HUS 5GB) и при уровне вакуума  $10^{-5}$  Torr нагревалась электрическим током до плавления металла. После расплавления кусочка металла в нем практически мгновенно растворялся кремний, ток сразу же выключали, металлу давали остыть и извлекали из вакуумной камеры. Далее образовавшийся сплав алюминия с кремнием травил в большом количестве 60%-го раствора соляной кислоты (марки ХЧ) в дистиллированной воде в течение 5 дней. В результате травления вместо шарика

из металла образовался пористый комочек из кремния, который извлекали и промывали несколько раз дистиллированной водой для удаления остатков кислоты и водорастворимых солей металла. Далее комочек разрушали ультразвуком (44 kHz, 5 min) в дистиллированной воде и каплю полученной жидкости помещали на сеточку для электронной микроскопии, покрытую углеродной пленкой толщиной — 20 nm, высушивали на воздухе и исследовали в трансмиссионном электронном микроскопе Hitachi HU-12A (паспортное разрешение 0.2 nm при ускоряющем напряжении 75 kV). Кремниевый комочек также разрушали в толуоле, после чего раствор подвергали центрифугированию для осаждения крупных частиц (30 min при ускорении 800 g), после чего надосадочную жидкость аккуратно сливали и исследовали ее спектр пропускания с помощью спектрофотометра СФ-26.

#### Результаты и обсуждение

Наряду с осколками различных размеров, имеющих неправильную форму, было обнаружено значительное количество округлых и сферических частиц различных размеров от нескольких тысяч до единиц нанометров. На рис. 1, *a, b* приведены электронно-микроскопическое изображение и электронная микродифракция от частиц сферической формы, сформировавшихся в расплавленном алюминии. На рис. 1, *a* показано электронно-микроскопическое изображение частиц сферической формы, а на рис. 1, *b* — электронная микродифракция от данных частиц, составленная из двух фотографий: с малым временем экспозиции для выявления структуры внутренних колец, и с большим для получения изображения более слабых внешних колец. Межплоскостные расстояния (рассчитаны для середины толщины колец, точность  $\sim 10\%$ ) составляют: 0.33 nm (111), 0.19 nm (220), 0.16 nm (311),

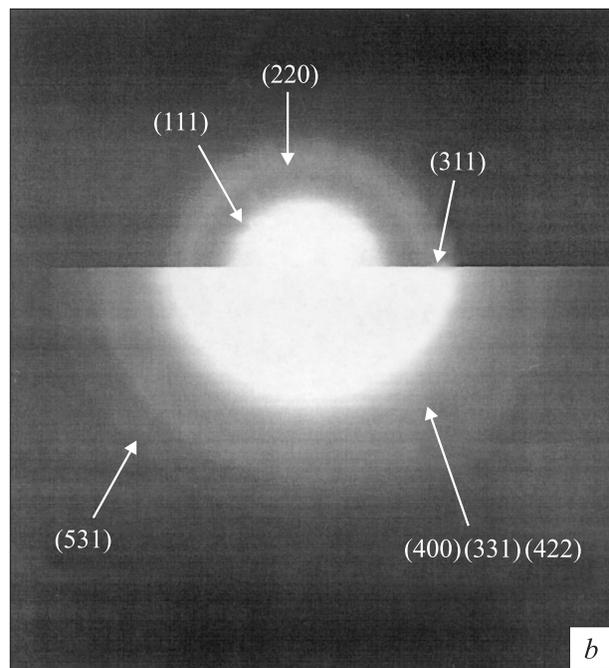
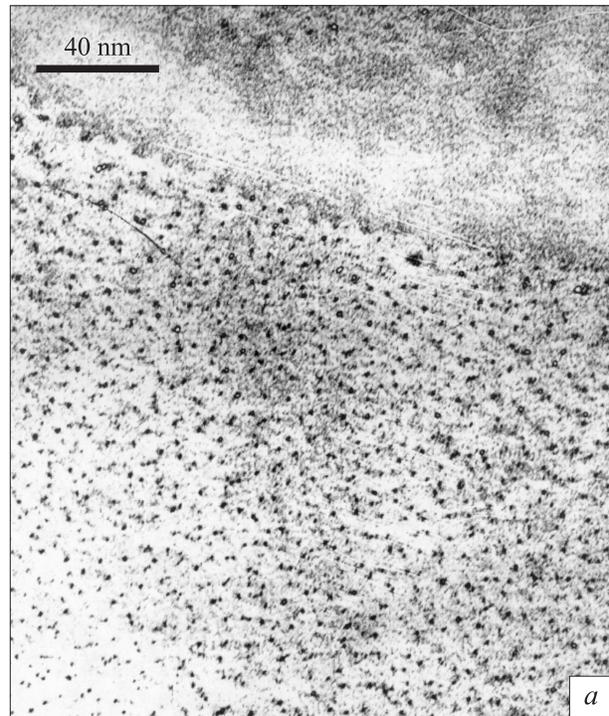


**Рис. 1.** *a* — электронно-микроскопическое изображение кремниевых частиц различных размеров, сформировавшихся внутри расплавленного алюминия при растворении в нем кремния, *b* — электронная микродифракция от данных сферических частиц.

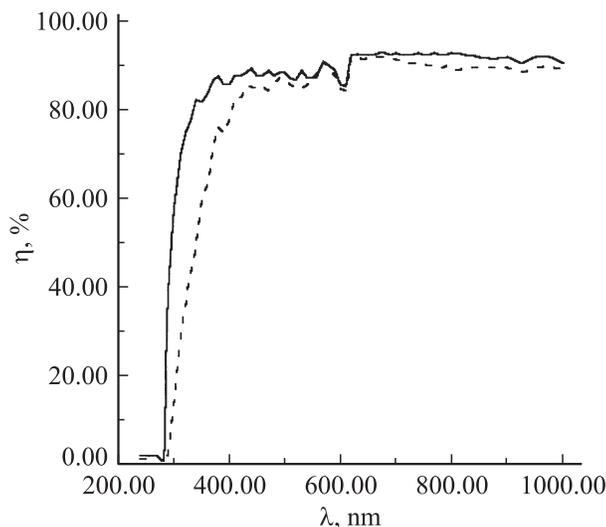
0.12 nm (422), 0.093 nm (531). Ввиду близости диаметров колец (211) и (311) и большой разницы в яркости, по-видимому, эти два кольца сливаются в одно. Табличные значения [3] для межплоскостных расстояний

кремния составляют 0.3138 nm (111), 0.1920 nm (220), 0.1638 nm (311), 0.1108 nm (422), 0.0918 nm (531).

При разрушении кремниевого комочка в толуоле раствор приобретал слабый розоватый оттенок. На рис. 2, *a, b* показано электронно-микроскопическое изображение частиц кремния из толуола и картина элек-



**Рис. 2.** *a* — электронно-микроскопическое изображение сферических кремниевых частиц, из раствора толуола, *b* — электронная микродифракция от данных кремниевых сферических частиц.



**Рис. 3.** Оптический спектр пропускания чистого толуола (сплошная кривая) и раствора кремниевых наночастиц в толуоле (штриховая).

тронной микродифракции для этих частиц. Видно, что все частицы имеют преимущественно одинаковый размер ( $\sim 1.5$  nm) и округлую форму. Межплоскостные расстояния (рассчитаны для середины толщины колец, точность  $\sim 10\%$ ) составляют 0.312 nm (111), 0.18 nm (220), 0.16 nm (311), 0.104 nm (422), 0.089 nm (531). Ввиду близости диаметров колец (211) и (311) и большой разницы в яркости, по-видимому, эти два кольца сливаются в одно. Аналогично невозможно различить кольца (400), (331) и (422). Полученные данные совпадают с табличными (в пределах точности проводимых измерений), что свидетельствует о том, что наблюдаемые сферические частицы состоят из кремния.

На рис. 3 показан спектр оптического пропускания раствора данных кремниевых наносфер в толуоле. Спектр раствора имеет заметное расхождение со спектром чистого толуола на длине волны  $\sim 300$  nm (примерно в пять раз).

Для сравнения нами были проведены исследования частиц, образующихся при растворении кремния в расплавленной меди (эксперимент был проведен по аналогичной вышеприведенной методике). Медь была выбрана ввиду того, что она хорошо растворяет кремний, не взаимодействуя с ним химически [2], и содержит значительное количество растворенного кислорода [4]. После травления сплава меди с кремнием образовался рыхлый комочек белого цвета, при электронно-микроскопическом исследовании которого не было обнаружено частиц сферической формы. Неправильная форма частиц и белый цвет осадка позволяли сделать предположение о том, что мы получили окись кремния, что и было подтверждено растворением полученного вещества во фтороводородной кислоте. Можно предположить, что растворенный в меди кислород, соединяясь с кремнием, практически полностью окисляет

его, что препятствует образованию кремниевых сферических наноструктур.

Таким образом, мы предполагаем, что внутри расплавленного алюминия создаются уникальные условия, в которых практически отсутствует кислород и другие газы (способные химически соединиться с кремнием), и атомы кремния не соединяются химически с атомами металла, что позволяет атомам кремния взаимодействовать друг с другом, образуя сферические частицы различных размеров. Размеры полученных мелких кремниевых частиц близки к теоретически рассчитанным диаметрам кремниевый фуллеренов  $\text{Si}_{60}$  (1.5 nm [5]), крупные частицы представляют собой, вероятно, аналог углеродной сажи, имеющей, как известно, частицы сферической формы [6] („кремниевую сажу“).

Представляется, что дальнейшие исследования структуры и свойств подобных наноразмерных сферических частиц кремния позволяют установить, имеют ли они регулярную структуру, подобную углеродным фуллеренам.

## Список литературы

- [1] Duan X., Lieber C.M. // *Advanced Mater.* 2000. Vol. 12. N 4. P. 298–302.
- [2] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
- [3] Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. 863 с.
- [4] Эсне В. Технология электровакуумных материалов. Т1. М.: Госэнергоиздат, 1962. 632 с.
- [5] Bao-xing Li, Pei-lin Cao, Duan-lin Que // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. N 3. P. 1685–1687.
- [6] Березкин В.И. // *ФТТ.* 2000. Т. 42. Вып. 3. С. 567–572.