

05:06

## **Влияние условий формирования и хранения наночастиц кремния, полученных методом лазерно-индуцированного пиролиза моносилана, на природу и свойства дефектов в них**

© А.А. Миннеханов<sup>1,2,3</sup>, Е.А. Константинова<sup>1,2,3</sup>, В.И. Пустовой<sup>4</sup>,  
П.К. Кашкаров<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,  
Москва

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (университет), Долгопрудный,  
Московская область

<sup>4</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

E-mail: minnekhanov@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2016 г.

Методом ЭПР-спектроскопии проведено детальное исследование парамагнитных свойств наночастиц кремния, полученных при помощи лазерно-индуцированного пиролиза моносилана, в зависимости от условий последующей обработки и хранения. Обнаружены дефекты типа  $P_{b0-}$ ,  $P_{b1-}$  и  $D$ -центров, определены их параметры и значения концентрации. Установлено, что дефекты в изучаемых структурах являются центрами безызлучательной рекомбинации. Показано, что для получения образцов с малыми концентрациями парамагнитных центров и стабильной люминесценцией может быть использована процедура травления исходных наночастиц кремния в водном растворе кислот HF и HNO<sub>3</sub> с последующим естественным окислением в нормальных условиях.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.09.44573.16601

В настоящее время не ослабевает интерес к наноструктурированному кремнию, обусловленный перспективой его применения в различных областях науки и техники [1,2]. Наноматериалы на основе кремния обладают такими преимуществами, как относительная простота фор-

мирования, нетоксичность, биосовместимость, высокая подвижность электронов [3]. Кроме того, свойства материалов, получаемых в виде наночастиц (НЧ) и тонких пленок, являются уникальными в силу высокой удельной площади поверхности и квантового размерного эффекта [4]. В частности, фотолюминесценция (ФЛ) нанокремния в видимой области наблюдается при размерах НЧ, не превышающих нескольких nm [5].

Простым и доступным методом получения НЧ кремния является термическое разложение (пиролиз) моносилана [6]. Исследования показали, что НЧ, полученные данным способом, содержат высокую концентрацию оборванных связей кремния, которые могут взаимодействовать с носителями заряда, играя роль „ловушек“, что оказывает влияние как на эффективность переноса заряда, так и на интенсивность ФЛ [7]. Данные дефекты обычно разделяют на три типа: 1)  $P_{b0}$ -центры, расположенные на границах раздела (111)Si–SiO<sub>2</sub> и (100)Si–SiO<sub>2</sub> [8]; 2)  $P_{b1}$ -центры, расположенные только на плоскостях (100)Si–SiO<sub>2</sub> [9,10]; 3)  $D$ -центры, присутствующие в аморфном кремнии [11].

Описанные центры являются парамагнитными, что позволяет исследовать их свойства методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Несмотря на значительное количество работ в данной области, дальнейшее изучение дефектов является необходимым для разработки электронных устройств на основе кремниевых наноматериалов, так как оборванные связи оказывают существенное влияние не только на транспорт носителей заряда, но и на процессы их генерации-рекомбинации.

В настоящей работе методом ЭПР были изучены образцы НЧ кремния, полученные методом лазерно-индуцированного пиролиза моносилана. Данный метод позволяет не только получать высокодисперсные частицы, но и управлять их размерами, структурными параметрами и другими свойствами за счет изменения условий синтеза [12].

Реакция синтеза НЧ кремния [12] проводилась с использованием смеси особо чистых газов (рабочий газ — моносилан SiH<sub>4</sub>, буферный газ — гелий He) в поточном реакторе под воздействием непрерывного излучения CO<sub>2</sub>-лазера ИЛГН-802 с длиной волны  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , выходной мощностью 70 W и диаметром пучка 6 mm. Сбор получившегося порошка НЧ осуществлялся по окончании реакции в блоке со сменными фильтрующими ячейками в атмосфере SiH<sub>4</sub>.

Численные параметры компьютерного моделирования спектров ЭПР образцов nSi, nSi-травл и nSi-стар

Образец	$P_{b0}$		$P_{b1}$		$D$	
	$g$	$\Delta H_L, G$	$g$	$\Delta H_L, G$	$g$	$\Delta H_G, G$
nSi	$g_{\perp} = 2.0084$	$\Delta H_{\perp} = 5.3$	$g_1 = 2.0047$	$\Delta H_1 = 4.7$	$g = 2.0051$	$\Delta H = 13$
	$g_{\parallel} = 2.0031$	$\Delta H_{\parallel} = 3.2$	$g_2 = 2.0024$	$\Delta H_2 = 3.9$		
			$g_3 = 2.0069$	$\Delta H_3 = 5.2$		
nSi-травл	$g_{\perp} = 2.0083$	$\Delta H_{\perp} = 4.3$	$g_1 = 2.0043$	$\Delta H_1 = 4.4$	$g = 2.0055$	$\Delta H = 11$
	$g_{\parallel} = 2.0015$	$\Delta H_{\parallel} = 2.9$	$g_2 = 2.0016$	$\Delta H_2 = 5.8$		
			$g_3 = 2.0071$	$\Delta H_3 = 5.0$		
nSi-стар	$g_{\perp} = 2.0083$	$\Delta H_{\perp} = 3.0$	$g_1 = 2.0052$	$\Delta H_1 = 4.6$	$g = 2.0048$	$\Delta H = 11$
	$g_{\parallel} = 2.0015$	$\Delta H_{\parallel} = 1.6$	$g_2 = 2.0026$	$\Delta H_2 = 4.3$		
			$g_3 = 2.0078$	$\Delta H_3 = 7.3$		

*Примечания:*  $g$  — фактор Ланде,  $\Delta H_L$  — ширина линии поглощения лоренцовой формы,  $\Delta H_G$  — ширина линии поглощения гауссовой формы. Погрешность для  $g$  составляет 0.0003, для  $\Delta H$  — 10%.

В работе были исследованы как исходные НЧ кремния (образец nSi), так и НЧ, подвергнутые химическому травлению (образец nSi-травл). Травление проводилось в водном растворе кислот HF и HNO<sub>3</sub> с последующей сушкой при 80°C в течение 60 min. Данная обработка приводила к стабильной люминесценции исследуемых НЧ в видимой области спектра. Далее оба типа НЧ кремния были выдержаны в течение года при нормальных условиях (образцы nSi-стар, nSi-травл-стар соответственно).

Спектры ЭПР были получены при помощи ЭПР-спектрометра Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 GHz, чувствительность  $5 \cdot 10^{10}$  spin/G). Измерения выполнялись при комнатной температуре. Компьютерное моделирование сигнала ЭПР проводилось в модуле EasySpin пакета MATLAB [13].

Исследуемые образцы были ранее изучены методами рентгеноструктурного анализа, динамического рассеяния света, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты исследований

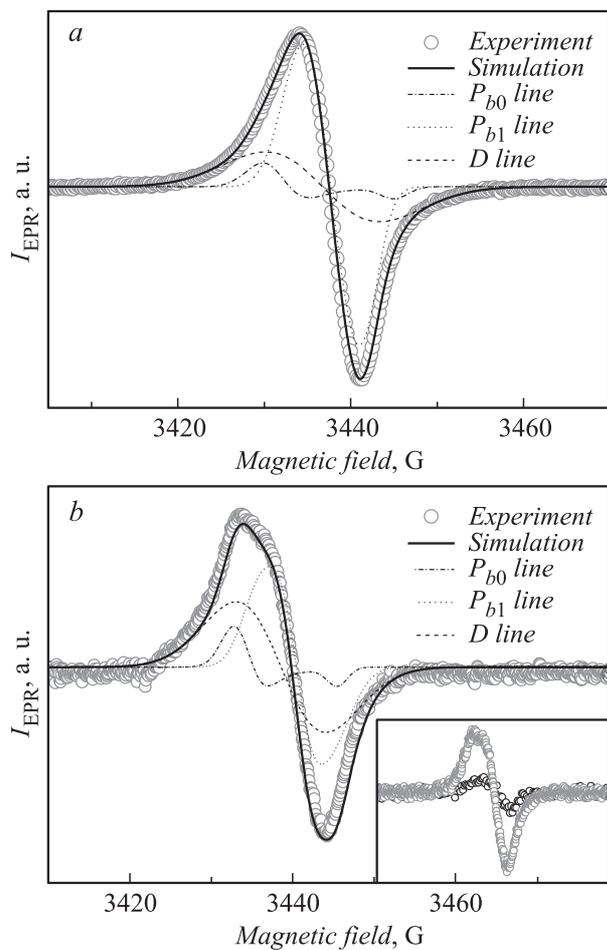
показали, что НЧ имеют кристаллическую структуру и диаметр около 15 nm [12].

На рис. 1, *a* представлен спектр ЭПР исходных НЧ кремния (образец nSi). Видно, что данный сигнал имеет асимметричную форму, характерную для суперпозиции линий от нескольких типов дефектов. Для установления природы и параметров данных парамагнитных центров (ПЦ) нами было выполнено компьютерное моделирование экспериментального спектра ЭПР. Установлено, что полученный сигнал можно аппроксимировать суммой трех линий, соответствующих оборванным связям кремния различных типов:  $P_{b0}$ -центры [9,14,5],  $P_{b1}$ -центры [9,14] и  $D$ -центры [15,16]. Численные параметры ПЦ приведены в таблице. Концентрация ПЦ в образце составила  $2.5 \cdot 10^{16}$  spin/G.

Перейдем к описанию НЧ кремния, подвергнутых химическому травлению в растворе  $H_2O + HF + HNO_3$ . Такие образцы представляют особый интерес, так как обладают стабильной люминесценцией вследствие малого диаметра НЧ (2–3 nm) [12]. С целью выявить взаимосвязь между параметрами дефектов и интенсивностью люминесценции было проведено исследование НЧ кремния методом ЭПР непосредственно после травления (образец nSi-травл). Соответствующий спектр показан на рисунке, *b*.

Видно, что полученный сигнал является составным и имеет неразрешенный мультиплет в области максимума. В ходе компьютерного моделирования было установлено, что данный сигнал так же, как и описанный выше, состоит из линий, соответствующих  $P_{b0}$ -,  $P_{b1}$ - и  $D$ -центрам (см. таблицу). Появление стабильной люминесценции после травления дает основание ожидать изменения концентрации ПЦ относительно исходного образца nSi, поскольку дефекты являются либо основными центрами тушения люминесценции в нанокристаллическом кремнии [17], либо через них реализуется излучательная рекомбинация [18]. Действительно, общая концентрация ПЦ после травления снизилась более чем в 4 раза и составила  $6.3 \cdot 10^{15}$  spin/G. Это свидетельствует о том, что в данном случае дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации.

Для выяснения влияния условий формирования и хранения образцов на дефекты в НЧ кремния, синтезированного методом лазерно-индуцированного пиролиза моносилана, нами были проведены повторные ЭПР-измерения спустя 1 год после синтеза (хранение в темноте на воздухе, в нормальных условиях). Спектр ЭПР образца nSi-стар



Спектр ЭПР исходных НЧ кремния (nSi) (a), образцов nSi-травл (b) и nSi-стар (c). Кружки соответствуют экспериментальным данным, линии — теоретическим спектрам ЭПР. На вставке к фрагменту (b) приведено сравнение спектров ЭПР образцов nSi-травл (серые кружки) и nSi-травл-стар (черные кружки).

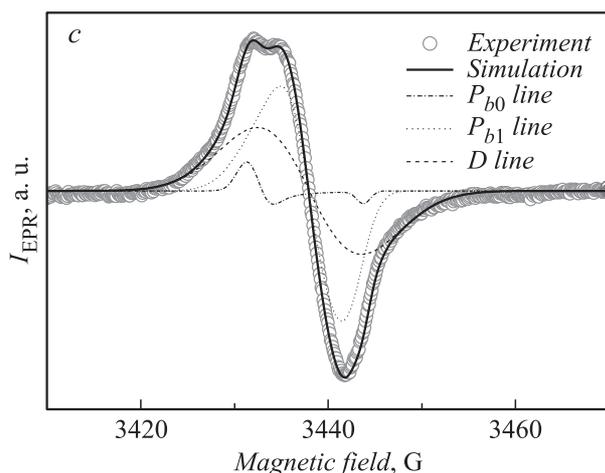


Рисунок (продолжение).

представлен на рисунке, *c*, численные параметры сигнала приведены в таблице. Видно, что сигнал от оборванных связей приобрел отчетливую дуплетную структуру, которая выражается в раздвоении одного из пиков производной сигнала поглощения. Кроме того, незначительно (на 10%) снизилось количество ПЦ в образце. Наблюдаемая модификация структуры сигнала ЭПР обусловлена изменением его параметров (см. таблицу). Последнее, в свою очередь, определяется изменением локального окружения дефекта в процессе естественного окисления. Несущественное изменение концентрации ПЦ обусловлено, вероятно, конкурирующими процессами генерации и пассивации оборванных связей кремния при естественном окислении образцов [19].

Далее, спектр ЭПР, полученный в результате измерений образца nSi-травл-стар (образец nSi-травл спустя 1 год после синтеза и травления), представлен на вставке рисунка, *b*. Для сравнения приведен спектр образца nSi-травл. Видно, что форма сигнала и соответственно параметры  $g$ -тензора практически не изменились, однако концентрация ПЦ снизилась значительно — более чем на 80%. Данный результат отличается от предыдущего результата повторных измерений (образец nSi-стар), что свидетельствует о существенном влиянии окислительных

процессов на ПЦ в исследуемых НЧ. В случае травленного образца, вероятно, этап генерации связей был пройден уже в процессе травления, поскольку данная химическая обработка значительно ускоряет реакции окисления образцов. Таким образом, во время хранения травленного образца происходила лишь пассивация имеющихся связей кислородом из окружающего НЧ воздуха, что и привело к снижению количества ПЦ в образце.

Таким образом, в данной работе методом ЭПР-спектроскопии впервые были исследованы НЧ кремния, полученные методом лазерно-стимулированного пиролиза моносилана, на предмет вариации рекомбинационных центров в процессе хранения образцов. Изучены как исходные НЧ, так и подвергнутые травлению в водном растворе кислот HF и HNO<sub>3</sub> с последующим отжигом при 80°C в течение 60 min, что приводит к возникновению стабильной фотolumинесценции высокой интенсивности. Результаты экспериментов и последующей компьютерной обработки показали, что во всех представленных образцах присутствуют три типа дефектов —  $P_{b0-}$ ,  $P_{b1-}$  и D-центры. В ходе сравнительного исследования образцов спустя 1 год после хранения подтверждена роль дефектов как центров тушения люминесценции. Установлено, что хранение травленных НЧ приводит к пассивации оборванных связей кислородом, что выражается в значительном снижении концентрации дефектов с течением времени. Полученные в работе результаты имеют первостепенное значение для практических применений НЧ кремния, полученных указанным выше методом, поскольку открывается возможность синтеза структур с малыми концентрациями дефектов и стабильными излучательными характеристиками.

## Список литературы

- [1] Klostranec J.M., Chan W.C.W. // Adv. Mater. 2006. V. 18. N 15. P. 1953–1964.
- [2] Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 1. P. 389–458.
- [3] Pi X.D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. N 12. P. 17–20.
- [4] Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surf. Sci. Rep. 2000. V. 38. N 1. P. 1–126.
- [5] Wilson W.L., Szajowski P.F., Brus L.E. // Science. 1993. V. 262. P. 1242–1244.
- [6] Kortshagen U. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. V. 42. N 11. P. 113001.
- [7] Stegner A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 2. P. 18–21.
- [8] Pierreux D., Stesmans A. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 165320.

- [9] *Cantin J.L.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. N 16. P. R11599–R11602.
- [10] *Edwards A.H.* // *CEUR Workshop Proc.* / Ed. Deal B.E., Helms C.R. New York: Plenum, 1988.
- [11] *Stegner A.R.* et al. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. V. 80. N 16. P. 1–10.
- [12] *Vladimirov A.* et al. // *Laser Phys.* 2011. V. 21. N 4. P. 830–835.
- [13] *Stoll S., Schweiger A.* // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178. N 1. P. 42–55.
- [14] *Poindexter E.H., Caplan P.J., Deal B.E., Razouk R.R.* // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. N 2. P. 879–884.
- [15] *Pereira R.N.* et al. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2013. V. 88. N 15. P. 1–6.
- [16] *Niesar S.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. N 19.
- [17] *Delerue C., Allan G., Lannoo M.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. N 15. P. 11024–11036.
- [18] *Pavlikov A., Konstantinova E., Timoshenko V.* // *Phys. Status Solidi.* 2011. V. 8. N 6. P. 1928–1930.
- [19] *Demin V.A., Konstantinova E.A., Kashkarov P.K.* // *J. Exp. Theor. Phys.* 2010. V. 111. N 5. P. 830–843.