

## Синтез монокристаллических нанопроволок $6H$ -SiC в потоке углеродно-кремниевой плазмы высокочастотной дуги

© Г.А. Глущенко<sup>1</sup>, Т.А. Леонова<sup>2</sup>, А.Л. Колоненко<sup>1,2</sup>, А.И. Дудник<sup>1,2</sup>, И.В. Осипова<sup>1</sup>, Н.Г. Внукова<sup>1</sup>, И.В. Немцев<sup>3</sup>, С.М. Жарков<sup>1,2</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2014 г.)

В углеродно-кремниевой плазме высокочастотной дуги в атмосфере гелия при давлении 0.1–0.6 МПа получены наночастицы и нанопроволоки карбида кремния  $6H$ -SiC. Показано, что нанопроволоки  $6H$ -SiC растут из дуговой плазмы, так же как и из пара, по известному механизму пар–твердое тело конденсации на холодной поверхности, покрытой зародышами монокристаллического карбида кремния. Содержание нанопроволок карбида кремния в конденсате достигало 60 wt.%. Полученные монокристаллические нанопроволоки  $6H$ -SiC имели диаметр 15–18 nm и длину 200–600 nm.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта НАН Белоруссии и СО РАН № 24.

### 1. Введение

Карбид кремния (SiC) обладает уникальными свойствами, такими как механическая прочность, химическая стойкость, способность выдерживать высокие температуры. SiC является наноструктурированным слоистым полупроводником, макроскопические свойства которого зависят от взаимного расположения слоев, т. е. от последовательности их чередования и периода повторения [1]. В настоящее время проводятся активные исследования свойств и возможностей применения SiC в виде наночастиц, наностержней и нанопроволок [2–4]. Ожидается, что наностержни и нанопроволоки можно будет использовать для решения задач нанoeлектроники [5,6] и таких задач, где от материалов требуется сочетание различных уникальных свойств, т. е. многофункциональность. Нанопроволоки можно использовать в качестве подложек для нанесенных катализаторов [7]. В работах [8,9] сообщалось об увеличении пластичности и прочности SiC в виде наностержней по сравнению с объемным SiC. Уменьшение размера кристаллитов приводит к увеличению значений твердости и модуля упругости за счет прогрессирующего влияния межкристаллитных границ, выполняющих роль барьеров для распространения дислокаций и трещин. В работах [10,11] были представлены результаты, свидетельствующие не только об увеличении значения фотолюминесценции, но и об изменении длины волны свечения в зависимости от размеров и формы наностержней SiC.

В настоящее время к основным методам получения нанодисперсного SiC можно отнести лазерную абляцию, высокочастотный индукционный нагрев, осаждение из

газовой фазы, физическое испарение и гидротермальные методы [12–19]. Этими методами обычно получают нанопроволоки кубического SiC, диаметр которых составляет 30–150 nm. Для решения задач оптоэлектроники [20], изготовления радиационно стойкого оборудования [21] и подложек применяют гексагональный SiC политипа  $6H$ .

К основным механизмам роста нанопроволок можно отнести механизмы пар–жидкость–твердое тело (VLS) [22–25], пар–твердое тело (VS) [26,27] и твердое тело–жидкость–твердое тело (SLS) [28,29]. Методы получения нанопроволок SiC по VLS-механизму требуют использования катализаторов, таких как Fe, Ni, NiO. Полученные с помощью этого метода нанопроволоки загрязнены материалом катализатора, что ограничивает их дальнейшее применение. В работах [30,31], описывающих VS-механизм, приведены результаты исследования нанопроволок SiC, выращенных посредством взаимодействия паров SiO и CO. Увеличение скорости потока O<sub>2</sub> приводило к уменьшению скорости образования нанопроволок, при этом структура изменялась от монокристаллической до поликристаллической.

В настоящей работе приводятся результаты исследований и рассматривается механизм образования наноразмерных частиц и проволок SiC в процессе остывания углеродно-кремниевой плазмы высокочастотного (ВЧ) дугового разряда в атмосфере гелия.

### 2. Техника эксперимента

Получение SiC в нанодисперсном состоянии осуществлялось методом дугового распыления графитовых

электродов, выполненных в виде стержней, осевое отверстие которых было заполнено порошком кремния (содержание Si 99.2 wt.%, размер частиц 1–2 mm). Содержание кремния в графитовых стержнях составляло 35–40 wt.% от общей массы электрода. Для распыления графитовых стержней применялся высокочастотный (44 kHz) дуговой разряд в атмосфере гелия. Синтез проводился двумя способами при значениях давления гелия в камере 0.1–0.6 МПа. В первом способе (А) дуга возбуждалась между двумя симметрично расположенными графитовыми электродами [32], во втором способе (В) между распыляемым графитовым стержнем и нераспыляемым электродом (графитовой втулкой) [33]. Температура плазмы углеродно-кремниевой дуги у поверхности графитового стержня составляла 5000–5500 К [34]. Графитовая втулка (температура 1800–2000 К) также выполняла функцию подложки, на поверхности которой осуществлялся рост нанопроволок. Основные отличия этих способов состоят в том, что в первом углеродно-кремниевая плазма остывает в атмосфере гелия с образованием нанодисперсных частиц, а во втором — еще и за счет контакта с поверхностью внешнего электрода с образованием нанопроволок.

Максимальное содержание нанопроволок в углеродно-кремниевом конденсате (60 wt.%), синтезированном способом В, было получено при давлении гелия 0.4 МПа (образец № 1). Для выделения нанопроволок SiC из углеродно-кремниевых конденсатов использовался метод кипячения в азотной кислоте с дальнейшим отмыванием в воде (образец № 2) и последующим отжигом при температуре 850 °С в течении 45 min в потоке воздуха (образец № 3).

Рентгенофазовый анализ (РФА) углеродно-кремниевых конденсатов проводился на порошковом дифрактометре ДРОН-4,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Определение элементного состава образцов выполнялось методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) на спектрометре Bruker Pioneer S4. Изображения поверхности образцов были получены при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi S5500. Структура полученных продуктов определялась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура и морфология. Синтез при распылении графитовых электродов, содержащих кремний, способом А позволил получить сферические наночастицы гексагонального SiC. Исследование углеродно-кремниевых конденсатов, собранного со стенок камеры, методом РЭМ показало, что увеличение давления гелия в камере привело к увеличению среднего диаметра частиц, при этом нанопроволоки SiC не зарегистрированы.

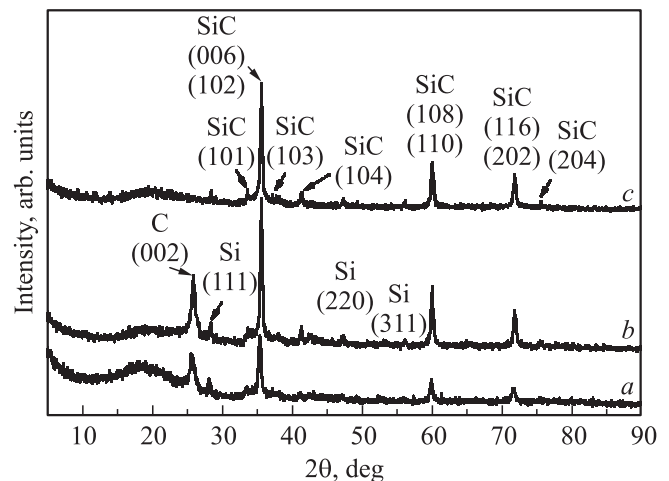
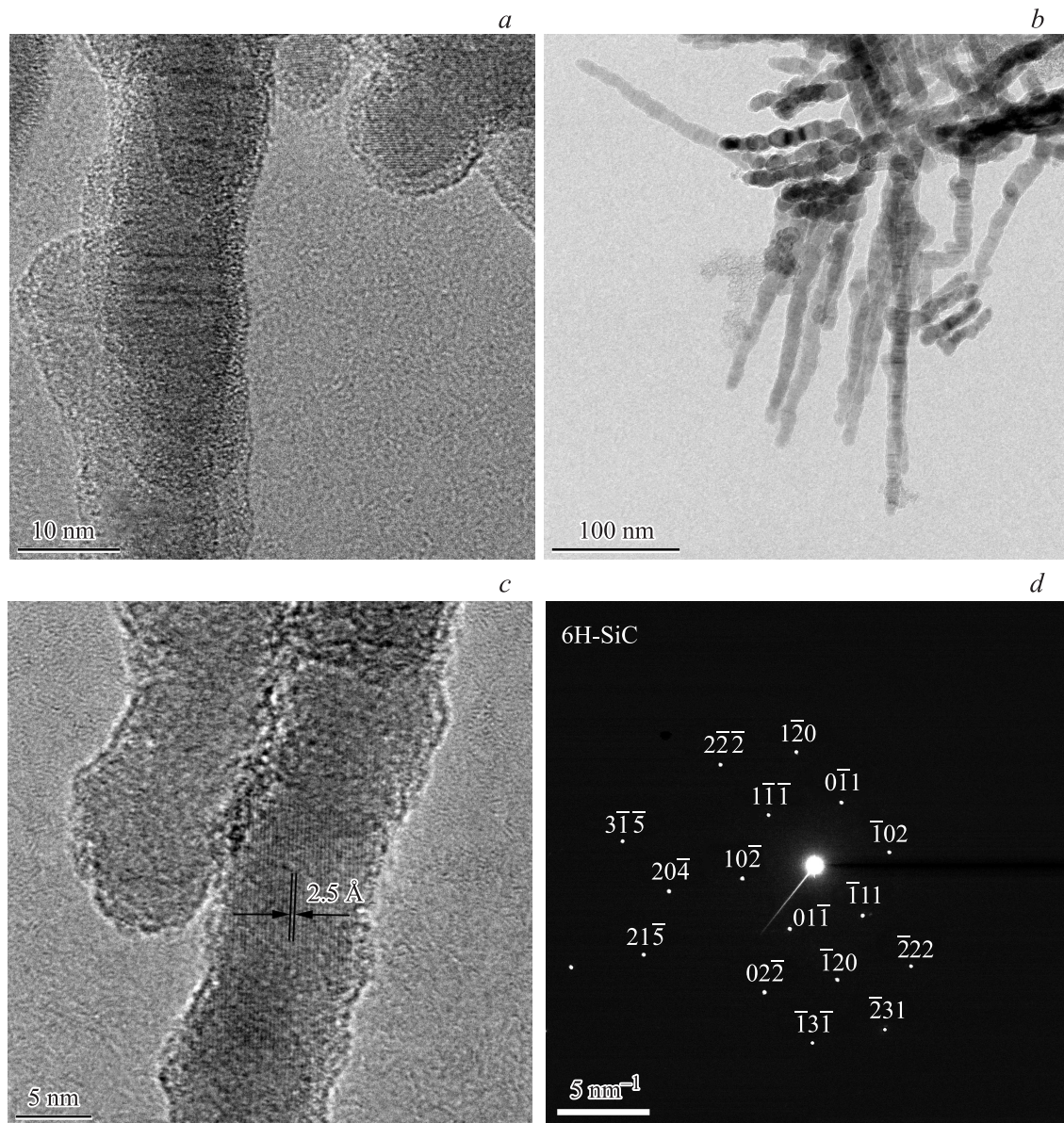


Рис. 1. Рентгенограммы образцов № 1 (а), 2 (б) и 3 (с).

Рентгенограмма углеродно-кремниевых конденсатов, полученного способом В (рис. 1, а), характеризуется присутствием аморфной компоненты ( $2\theta = 5\text{--}25^\circ$ ) и кристаллических фаз: графита ( $2\theta = 26.4, 42.2, 44.4, 50.5, 54.6^\circ$  и др.), кремния ( $2\theta = 28.4, 47.3, 56.1, 69.2, 76.4$  и  $88.0^\circ$ ) и карбида кремния ( $2\theta = 34.1, 35.7, 38.2, 41.4, 45.3^\circ$  и др.). Дифракционные пики, характеризующие SiC, соответствуют ромбоэдрической структуре 6H-SiC со следующими параметрами кристаллической решетки: пространственная группа  $R\bar{6}_3mc$ ,  $a = 3.0806 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.1174 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 4.9072$ ,  $V = 124.25 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$  (PDF Card N 04-007-1548). Наличие нескольких кристаллических фаз в полученном конденсате обусловлено разной скоростью охлаждения локальных областей плазмы. По данным РСФА содержание кремния в образце № 1 составило 26.7 wt.%.

Изображения углеродно-кремниевых конденсатов, полученные методом ПЭМ, показали присутствие в образце № 1 как наночастиц (диаметром 10–15 nm), так и нанопроволок (диаметром 15–18 nm и длиной 200–600 nm) карбида кремния (рис. 2, а, б). На рис. 2, с представлено изображение отдельной нанопроволоки 6H-SiC, обладающей монокристаллической структурой. Наблюдаемое межплоскостное расстояние (рис. 2, с) составляет  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  и соответствует 6H-SiC ( $d_{102} = 2.52 \text{ \AA}$ ). Картина дифракции электронов (рис. 2, д), полученная методом нанодифракции от отдельной нанопроволоки, соответствует фазе 6H-SiC (PDF Card No 04-007-1548) с ориентацией [211].

3.2. Очистка нанопроволок SiC. Исследование методом РФА образца № 2 показало, что кипячение в азотной кислоте позволило уменьшить аморфную компоненту углеродно-кремниевых конденсатов и увеличить долю кристаллических фаз: 6H-SiC, графита и Si (рис. 1, б). По данным РЭМ и РФА высокотемпературный отжиг в потоке воздуха (образец № 3) позволил удалить графит, присутствовавший в образце № 2. На РЭМ-изображении образца № 3 наблюдается высокая



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения образца № 1: *a* — наночастицы и нанопроволоки SiC, *b* — пучок нанопроволок SiC, *c* — нанопроволоки SiC с указанием межплоскостного расстояния, *d* — электронограмма, полученная от отдельной нанопроволоки SiC.

концентрация (95%) монокристаллических нанопроволок 6H-SiC и отсутствуют отдельные агломераты графита (рис. 3). Также на рентгенограмме образца № 3 отсутствуют рефлексы графита и аморфное гало (рис. 1, *c*). Таким образом, максимальное содержание нанопроволок (60 wt.%) в углеродно-кремниевом конденсате было получено при давлении гелия в камере 0.4 МПа.

**3.3. Механизм роста.** Исследование наноразмерных структур SiC, полученных способом А, показало, что они формируются только в виде наночастиц. Механизм образования наночастиц в плазменной струе ВЧ-дуги объясняется посредством нуклеации кремния на зародышах углерода с одновременным процессом образования карбида кремния.

Исследование наноразмерных структур SiC, полученных способом В, показало, что они формируются как в виде наночастиц, так и в виде нанопроволок. Температура нераспыляемого электрода — графитовой втулки — в процессе синтеза существенно меньше температуры плазмы. В результате контакта углеродно-кремниевой плазмы с поверхностью электрода на ней образуются зародыши монокристаллического SiC, на которых и осуществляется процесс роста нанопроволоки. Непрерывное поступление паров кремния и углерода к кончику растущей нанопроволоки порождает дальнейший ее рост. Далее образовавшиеся нанопроволоки потоком гелия выносятся из области межэлектродного пространства в камеру. Это и объясняет тот факт, что на

поверхности графитовой втулки встречаются как зародыши в виде частиц, так и нанопроволоки карбида кремния (рис. 4). Описанный выше механизм роста нанопроволок SiC соответствует известному VS-механизму конденса-

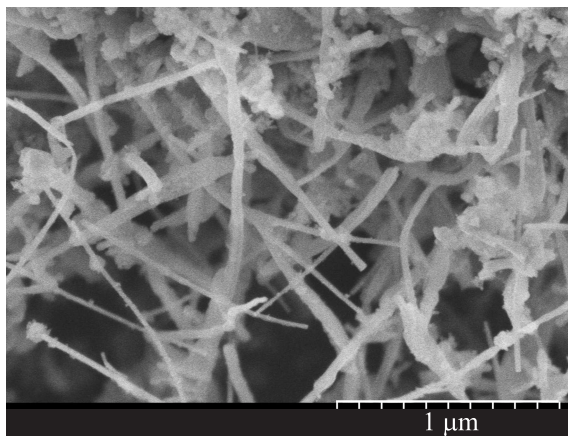


Рис. 3. Микрофотография поверхности образца № 3.

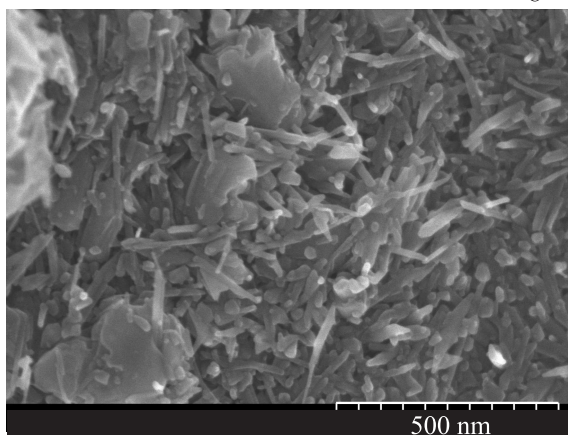
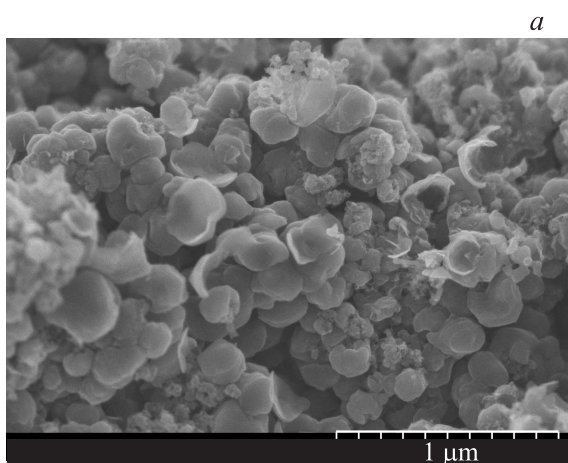


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности графитовой втулки после процесса синтеза углеродно-кремниевых конденсатов в плазме ВЧ-дуго, *a* — наночастицы SiC, *b* — нанопроволоки SiC.

ции на холодной поверхности, покрытой зародышами монокристаллического карбида кремния [26,27].

#### 4. Заключение

В работе показано, что в углеродно-кремниевой плазме высокочастотной дуги в атмосфере гелия при давлении 0.1–0.6 МПа образуются как наночастицы, так и нанопроволоки карбида кремния 6H-SiC. Синтез проводился двумя способами. В первом способе дуга возбуждалась между двумя электродами, выполненными в виде графитовых стержней с осевыми отверстиями, заполненными порошком кремния. Во втором способе дуга возбуждалась между нераспыляемым электродом и графитовым стержнем с осевым отверстием, содержащим порошок кремния. В первом случае расплылись оба электрода, и образующийся углеродный конденсат содержал наночастицы карбида кремния. Во втором случае образующийся углеродный конденсат содержал помимо наночастиц нанопроволоки 6H-SiC. Синтез при давлении гелия в камере (0.4 МПа) позволяет повысить содержание нанопроволок в углеродно-кремниевом конденсате до 60 wt.%. Полученные при давлении 0.4 МПа монокристаллические нанопроволоки 6H-SiC имели диаметр 15–18 nm и длину 200–600 nm. Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что наночастицы SiC образуются по механизму нуклеации, а нанопроволоки SiC — по известному механизму пар-твердое тело, при этом их рост происходит путем конденсации пара на частицах, находящихся на поверхности нераспыляемого электрода.

#### Список литературы

- [1] В. Лучинин, Ю. Таиров. *Наноиндустрия* **1**, 36 (2010).
- [2] Y. Zakharko, T. Nychporuk, L. Bonacina, M. Lemiti, V. Lysenko. *Nanotechnology* **24**, 5, 055 703 (2013).
- [3] W. Yang, H. Araki, C. Tang, S. Thaveethavorn, A. Kohyama, H. Suzuki, T. Noda. *Adv. Mater.* **17**, 1519 (2005).
- [4] W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu, D. Yu. *Chem. Phys. Lett.* **265**, 374 (1997).
- [5] C.O. Jang, T.H. Kim, S.Y. Lee, D.J. Kim, S.K. Lee. *Nanotechnology* **19**, 345 203 (2008).
- [6] H.K. Seong, H.J. Choi, S.K. Lee, J.I. Lee, D.J. Choi. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 7, 1256 (2004).
- [7] W. Zhou, L. Yan, Y. Wang, Y. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 013 105 (2006).
- [8] P.S. Branicio. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **9**, 11, 1870 (2012).
- [9] K. Zekentes, K. Rogdakis. *J. Phys. D* **44**, 133 001 (2011).
- [10] J.Y. Fan, X.L. Wu, P.K. Chu. *Progr. Mater. Sci.* **51**, 983 (2006).
- [11] G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y. Qian, S. Zhang. *Chem. Phys. Lett.* **375**, 177 (2003).
- [12] W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 12, 3228 (2000).
- [13] H. Dai, E.W. Wong, Y.Z. Lu, S. Fan, C.M. Lieber. *Nature* **375**, 769 (1995).
- [14] F.L. Wang, L.Y. Zhang, Y.F. Zhang. *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 153 (2009).

- [15] J.C. Li, C.S. Lee, S.T. Lee. Chem. Phys. Lett. **355**, 147 (2002).
- [16] H.J. Choi, H.K. Seong, J.C. Lee, Y.M. Sung. J. Cryst. Growth **269**, 472 (2004).
- [17] Z.S. Wu, S.Z. Deng, N.S. Xu, J. Chen, J. Zhou, J. Chen. Appl. Phys. Lett. **80**, 20, 3829 (2002).
- [18] Z. Ju, Z. Xing, C. Guo, L. Yang, L. Xu, Y. Qian. Eur. J. Inorg. Chem. **24**, 3883 (2008).
- [19] L.Z. Pei, Y.H. Tang, X.Q. Zhao, Y.W. Chen. J. Mater. Sci. **42**, 5068 (2007).
- [20] M. Lei, P.G. Li, L.H. Li, W.H. Tang. Mater. Res. Bull. **46**, 501 (2011).
- [21] J.H. Ha, S.M. Kang, S.H. Park, H.S. Kim, Y.K. Kim. J. Nucl. Sci. Technol. Suppl. 5, 352 (2008).
- [22] X.T. Zhou, N. Wang, H.L. Lai, H.Y. Peng, I. Bello, N.B. Wong, C.S. Lee. Appl. Phys. Lett. **74**, 26, 3942 (1999).
- [23] G.Y. Li, X.D. Li, Z.D. Chen, J. Wang, H. Wang, R.C. Che. J. Phys. Chem. C **113**, 41, 17 655 (2009).
- [24] X.T. Zhou, H.L. Lai, H.Y. Peng, F.C.K. Au, L.S. Liao, N. Wang, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee. Chem. Phys. Lett. **318**, 58 (2000).
- [25] C.H. Liang, G.W. Meng, L.D. Zhang, Y.C. Wu, Z. Cui. Chem. Phys. Lett. **329**, 323 (2000).
- [26] R. Wu, B. Li, M. Gao, J. Chen, Q. Zhu, Y. Pan. Nanotechnology **19**, 335 602 (2008).
- [27] J. Chen, Q. Shi, L. Xin, Y. Liu, R. Liu, X. Zhu. J. Alloys Compd. **509**, 6844 (2011).
- [28] Y.J. Xing, Q.L. Hang, H.F. Yan, H.Y. Pan, J. Xu, D.P. Yu, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, S.Q. Feng. Chem. Phys. Lett. **345**, 29 (2001).
- [29] T.H. Yang, C.H. Chen, A. Chatterjee, H.Y. Li, J.T. Lo, C.T. Wu, K.H. Chen, L.C. Chen. Chem. Phys. Lett. **379**, 155 (2003).
- [30] J. Chen, Q. Shi, L. Gao, H. Zhu. Phys. Status Solidi A **207**, 11, 2483 (2010).
- [31] Y.Y. Choi, J.G. Kim, S.J. Park, D.J. Choi. Chem. Phys. Lett. **531**, 138 (2012).
- [32] G.N. Churilov. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. **16**, 395 (2008).
- [33] Г.Н. Чурилов. ПТЭ **1**, 5 (2000).
- [34] G.N. Churilov, P.V. Novikov, V.E. Tarabanko, V.A. Lopatin, N.G. Vnukova, N.V. Bulina. Carbon **40**, 6, 891 (2002).