# МРНТИ 29.19.16; УДК 538.97, 539.216;

# СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР SiC и C НА БУФЕРНОМ СЛОЕ Ni МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

## Г.С. СУЮНДЫКОВА<sup>1-3</sup>, Б.З. МАНСУРОВ<sup>2</sup>, А.К. КЕНЖЕГУЛОВ<sup>2,3</sup>, Б.С. МЕДЯНОВА<sup>1-3</sup>\*, Г. ПАРТИЗАН<sup>1-3</sup>, Б.Е. ЖУМАДИЛОВ<sup>1-3</sup>, Б.А. АЛИЕВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби <sup>2</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа <sup>3</sup>Центр инновационных технологий Института проблем горения

Аннотация: В работе представлены результаты экспериментов по синтезу наноструктур SiC и С методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме на буферном слое Ni. В качестве подложек для Ni плёнок использовались пластины монокристаллического полированного и пористого кремния с ориентацией [100] и [111]. Зависимость структуры и морфологии образцов от условий синтеза была исследована методами сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии. Результаты исследования показали, что образовавшиеся наноструктуры имеют диаметр 100-170 нм и шероховатую поверхность. Было определено, что наиболее оптимальной температурой для получения наноструктур является 800°С.

*Ключевые слова:* наноструктуры карбида кремния и углерода, химическое осаждение из газовой фазы, микроволновая плазма, пористый кремний

## Ni БУФЕРЛІ ҚАБАТЫНА SiC ЖӘНЕ C НАНОҚҰРЫЛЫМДАРЫН ПЛАЗМАХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ ӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕУ

**Түйіндеме:** Жұмыста Ni буферлi қабатына SiC және C наноқұрылымдарын газды фазадан микротолқынды плазмада химиялық тұндыру әдiсiмен синтездеу тәжiрибелерiнiң нәтижелерi көрсетiлген. Ni қабатына төсенiш пластина ретiнде жылтырлатылған және кеуектi [100] және [111] бағытты монокристалды кремний алынды. Сканирлеушi электронды микроскопия, Раман спектроскопия және рентген құрылымдық талдау әдiстерi көмегiмен үлгiлердiң морфологиясы мен құрылымының синтездеу шарттарына тәуелдiлiгi зерттелiндi. Зерттеу нәтижелерi пайда болған наноқұрылымдар диаметрi 100-170 нм және бетi кедiр-бұдыр болатынын көрсеттi. Наноқұрылымдарды алудың ең оңтайлы температурасы 800°С болатыны анықталды.

**Түйінді сөздер:** кремний карбиді және көміртекті наноқұрылымдар, газды фазадан химиялық тұндыру, микротолқынды плазма, кеуекті кремний

## SYNTHESIS OF SIC AND C NANOSTRUCTURES ON NI BUFFER LAYER BY THE METHOD OF PLASMA-CHEMICAL DEPOSITION

**Abstract:** The paper presents the results of experiments on the synthesis of SiC and C nanostructures on Ni buffer layer by the method of microwave plasma assisted chemical vapor deposition. Single-crystal polished and porous silicon plates with orientations [100] and [111] were used as substrates for Ni films. Dependence of the structure and morphology of the samples on the conditions of the synthesis was studied using scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The results of the study showed that the obtained nanostructures have a diameter of 100-170 nm and a rough surface. It was determined that the most optimal temperature for obtaining nanostructures is 800°C.

*Keywords:* silicon carbide and carbon nanostructures, chemical vapor deposition, microwave plasma, porous silicon

#### Введение

Карбид кремния (SiC) благодаря своей высокой механической прочности, полупроводниковым свойствам, химической инертности, высокотемпературной стабильности и хорошей теплопроводности является объектом многочисленных исследований и имеет широкое применение. В дополнение к известным применениям объемного SiC существуют области, в которых используются преимущества наноразмерных форм карбида кремния. Например, наноструктуры SiC рассматриваются в качестве основы для наноразмерных светоизлучателей, мембраны SiC применяются для очистки газа, карбидные керамические микрореакторы для производства газообразного водорода, также карбид кремния используют в фильтрах дизельного топлива. Помимо этого SiC используют в качестве подложки для катализаторов при синтезе различных структур [1].

Существуют различные способы получения наноструктур SiC. К этим методам относятся физическое испарение, термическое восстановление углерода, золь-гель процесс и химическое осаждение из газовой фазы. Эти процессы могут успешно использоваться для синтеза SiC, но все же имеются некоторые недостатки, которые ограничивают использование этих методов в промышленности, в частности высокое потребление энергии, длительное время обработки и использование химических веществ. Помимо этого, в процессе синтеза вышеуказанными методами образуется SiC с примесями [2].

В последнее время исследователи применяют микроволновый нагрев для синтеза неорганических материалов. Микроволны могут волюметрически нагревать материалы и приводить к резкому увеличению температуры материала по сравнению с обычными процессами нагрева. При использовании микроволновой обработки скорость реакции может быть значительно увеличена по сравнению с обычным нагревом, что позволяет синтезировать SiC в больших количествах [2].

# Детали эксперимента Подготовка подложек

В качестве подложек и основы для никелевых пленок использовались пластины монокристаллического кремния (аналог марки КДБ-20, производитель Siegert Wafer GmbH, Германия) размерами 1×1 см с ориентацией [100] и [111]. С целью активации поверхности в процессе синтеза в лаборатории полупроводникового приборостроения Физико-технического факультета КазНУ (Алматы, Казахстан) были подготовлены подложки из пористого кремния (ПК) [3].

Ni пленки осаждались методом магнетронного распыления на постоянном токе в установке ВУП-5М в течении 5 мин. Напыление проводилось в потоке рабочего газа Ar при давлении 10<sup>-2</sup> Торр. Скорость потока Ar составляла 6 см<sup>3</sup>/мин и регулировалась с помощью контроллера расхода газов MCV-500SCCM. Эксперименты проводились при напряжении на мишени 600 В и токе плазмы 30 мА.

#### Синтез наноструктур

Синтез НС проводился в Отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) на установке химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме (МВ-ХОГФ) системы ASTEX (частота 2.45 ГГц).

До проведения экспериментов подложки очищались этанолом и затем промывались дистиллированной водой, сушка проводилась при комнатной температуре. Мощность плазмы варьировалась от 1600 до 2200 Вт с шагом 200 Вт. В зависимости от мощности, температура подложки изменялась от 600 до 900 °C и измерялась с помощью инфракрасного пирометра модели Chino IR-AP M0011 (Япония). Для стабилизации плазмы в зависимости от мощности регулировали давление в камере. В таблице 1 приведены параметры проведенных экспериментов.

Подложка		Ориентация	Мощность плазмы,	Температура подложки,	Давление,
		Si	Вт	°C	Торр
Ni/Si	Полированная	[100]	1600	600	40
			1800	700	47
			2000	800	50
			2200	900	57
	Пористая	[111]	1600	600	40
			1800	700	47
			2000	800	50
			2200	900	57

Таблица 1 – Параметры экспериментов

Эксперименты проводились в атмосфере смеси газов триметилсилана ( $(CH_3)_4Si$ ) и водорода, скорость потока которых составляла 10 и 400 см<sup>3</sup>/мин, соответственно. Длительность всех экспериментов – 120 мин, подложки – Ni на полированном (Ni/Si) и пористом (Ni/ПKSi) Si разной ориентации.

#### Результаты и обсуждение

Полученные образцы были изучены методами комбинационного рассеяния света (КРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). КРС исследования проводились в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (Алматы, Казахстан) с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения  $\lambda = 473$  нм). Анализ образцов СЭМ осуществлялся в Институте Материаловедения Университета г. Зиген. Для исследования морфологии и элементного анализа образцов использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели Gemini Ultra 55 с устройством для рентгеноспектрального микроанализа от фирмы «Thermo Scientific».



Рис. 1 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов синтезированных при температуре подложки 600°С: а, б – Ni/ПКSi<sub>(100)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(100)</sub>



Рис. 2 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов синтезированных при температуре подложки 700 °C: а, б – Ni/ ПКSi<sub>(100)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(100)</sub>

*HC, синтезированные на подложках Ni/ПKSi*<sub>(100)</sub> и *Ni/Si*<sub>(100)</sub>

Известно, что все углеродные материалы показывают общие группы в Рамановском спектре в диапазоне 800-2000 см<sup>-1</sup>: пики G и D, которые лежат в области 1560 и 1360 см<sup>-1</sup>, соответственно, для видимого возбуждения [4]. Монокристалл карбида кремния 3С-SiC в спектре демонстрирует две фононные моды, продольную оптическую (LO) и поперечную оптическую (TO), которые распологаются в области 972 и 796 см-1, соответственно [5]. Основываясь на этих данных был проведен анализ рамановских спектров образцов, полученных при различных температурах. На рисунке 1 представлены результаты исследований образцов, синтезированных при температуре подложки 600 °С. Из Рамановских спектров видно, что на образцах присутствуют смещенные пики карбида кремния, характерные для структуры политипа 3C-SiC, которые находятся в области 778 и 898-928.7 см<sup>-1</sup>. Смещение может происходить из-за наличия другой кристаллической структуры, предположительно нановолокон карбида кремния

[6]. Основные углеродные пики находятся в области 1354.6, 1576.9 см<sup>-1</sup> и 1357.9, 1573.7 см<sup>-1</sup>. Интенсивность D пика и наличие пика D + G в области 2941.6 см<sup>-1</sup> в образцах, полученных на пористых подложках, говорит о дефектности наноструктур. Образцы обладают более кристалличной структурой, на что указывает присутствие 2D пика в пределах 2715.8 см<sup>-1</sup> и 2718.7 см<sup>-1</sup>.

На СЭМ-изображениях образовавшихся НС видно, что они имеют шероховатую поверхность (1 $\delta$ , e). Рост НС как для полированного, так и для пористого Si носит массовый характер по всей поверхности подложки (1a, e). Диаметр полученных наноструктур варьируется в диапазоне 100-120 нм (1e).

Далее показаны спектры КРС и СЭМ-изображения образцов, полученных при температуре подложки 700 °С (рис. 2). Из рисунка видно, что оптические моды карбида кремния также смещены в низкочастотную область 778, 784.9 и 925.3, 955.9 см<sup>-1</sup>. Основные углеродные пики расположены в пределах 1354.6 и 1573.7-1580 см<sup>-1</sup>, соответственно. В высокочастотной области спектра присутствуют



Рисунок 3 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов синтезированных при температуре подложки 800 °C: а, б – Ni/ПКSi<sub>(100)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(100)</sub>

пики второго порядка в области 2698.9-2727.1 и 2938.8 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют группам 2D и D+G. По интенсивности D пика можно предположить, что наноструктуры, полученные на пористой кремниевой подложке являются менее дефектными по сравнению с наноструктурами на полированных подложках.

СЭМ изображения образцов демонстрируют волокнистые структуры. Синтезированные НС имеют средний диаметр 100-170 нм (рис. 2г). Рисунок 26 подтверждает, что в отличии от полированного Si рост НС на поверхности ПК носит более массовый характер.

На рисунке 3 представлены образцы, полученные при температуре подложки 800 °С. На спектрах также присутствуют углеродные наноструктуры карбида кремния, ТО и LO моды сместились к 774.6-781.5 и 928.7-942.3 см<sup>-1</sup>. В области 1351.4-1357.9 и 1567.3-1576.9 см<sup>-1</sup> наблюдаются пики D и G, соответственно. Группа второго порядка 2D расположилась в области 2704.6 и 2713см<sup>-1</sup>, тогда как пики D+G наблюдаются в области 2900.2 и 2941.6 см<sup>-1</sup>. По интенсивности пиков 2D и D можно судить, что образцы являются довольно кристалличными.

На СЭМ-изображении (рис. 3a) видно, что в процессе роста образуются островки наноструктур карбида кремния. Можно заметить, что массовый рост наноструктур происходит на обеих подложках. Рисунки 36, c позволяют увидеть, что структуры, образованные на полированных подложках обладают меньшим диаметром по сравнению с наноструктурами, полученными на пористых подложках.

Рамановские спектры и СЭМ-изображения следующей серии образцов показаны на рис. 4. Как и во всех образцах присутствуют смещенные пики карбида кремния в области 778-788.4 и 921.9-949 см<sup>-1</sup>. Можно отметить пик в пределах 1426 см<sup>-1</sup>, который может проявляться вследствие наличия СН<sub>3</sub> групп [7]. Пики D и G расположились в области 1348.1-1364.4 и 1580 см<sup>-1</sup>. На обоих образцах присутствуют группы второго порядка 2D и D+G в пределах 2701.7-2729.9 и 2897.4-2941.6 см<sup>-1</sup>. На втором образце присутствуют дополнительные пики в области 2438 и 3252.6 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 4 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов синтезированных при температуре подложки 900 °C: а, б – Ni/ПКSi<sub>(100)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(100)</sub>



Рисунок 5 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов, синтезированных при температуре подложки 600 °C: а, б – Ni/ПКSi<sub>(III)</sub>: в, г – Ni/Si<sub>(III)</sub>

Первый пик соответствует группе D', которая является характеристической группой графена и позволяет нам говорит об его наличии [8]. Тогда как, второй пик говорит о присутствии C-H связей в образцах [9].

Как видно на рисунке 46 и 4г образовавшиеся НС являются довольно прямыми и растут ориентировано, на что, предположительно, может влиять ориентация подложки. Помимо этого видно, что НС, образовавшиеся на ПК, имеют средний диаметр 200 нм и так же как в предыдущих экспериментах шероховатую поверхность. Диаметр наноструктур на полированных подложках вдвое меньше, как видно из рис. 8г. Можно заметить, что и на полированном Si, и на поверхности ПК рост НС носит массовый характер.

# *HC синтезированные на подложки Ni/* ПКSi<sub>(11)</sub> и Ni/Si<sub>(11)</sub>

Вторая серия экспериментов была проведена на подложках с ориентацией (111). На рисунке 5 приведены спектры КРС и СЭМ изображение образца, полученного при температуре 600 °С. Интенсивность D пика выше, чем у G пика, что указывает на значительную дефектность образца. Помимо них присутствуют смещенные группы карбида кремния при 778 и 928.7 см<sup>-1</sup>. Группы второго порядка 2D и D+G расположены в пределах 2673.4 и 2900.2 см<sup>-1</sup>, соответственно. В следующем образце пики карбида кремния находятся в области 778 и 939 см<sup>-1</sup>. Основные углеродные пики расположены в пределах 1348.1 и 1586.4 см-1, соответстенно. В высокочастотной области наблюдается пик D+G в области 2900.2 см-1. СЭМ-изображения демонстрируют шероховатые волокнистые структры, которые распределены по всей поверхности подложки. Из рисунка видно, что полученные наноструктуры обладают различными диаметром и формой.

Образец, полученный при 700 °С на пористых подложках также демонстрирует смещенные пики карбида кремния (рис.6). Пики D и G расположились в области 1348.1 и 1586.4 см<sup>-1</sup>. Судя по интенсивности D пика и присутствию 2D группы в пределах 2690.4 см-1 образец является довольно кристалличным. Помимо них наблюдается пик D+G в области 2897.4 см<sup>-1</sup>. В образце, полученном на полированных подложках, основные углеродные группы «слились» в один пик. Это может происходить из-за слишком близкого расположения пиков. Можно выделить 3 пика, расположенных в области 1367.6, 1438.9 и 1557.7 см<sup>-1</sup>, которые идентифицируют группы D, CH<sub>3</sub> и G, соответственно. Как и в остальных образцах присутствуют пики углеродных наноструктур карбида кремния. Пик D+G находится в области 2925.6 см<sup>-1</sup>.

На СЭМ-изображениях образовавшихся НС видно, что они имеют шероховатую поверхность. Можно заметить, что рост НС становится более массовым и ориентированным с увеличением температуры. Кроме того, как видно из рисунков, рост температуры также приводит к уменьшению диаметра волокон.

В образцах, полученных при 800 °С, положение пика поперечной моды находится в области ~ 778 см<sup>-1</sup> (рис.7). Пики, соответствующие продольной моде, находятся в области от 938.9-966 см<sup>-1</sup>. Основные углеродные пики D и G наблюдаются в области 1351.4-1361.4, 1570.5-1586.4 см<sup>-1</sup>, соответственно. В образце, полученном на пористой подложке, также проявляется интенсивный пик 2D в пределах 2704.6 см<sup>-1</sup>. Также в спектрах присутствует пик D+G, который находится в пределах 2911.2-2938.8 см<sup>-1</sup>. По спектру образцов, полученных на пористых подложках можно предположить, что в условиях этой серии экспериментов были образованы углеродные нанотрубки.

Рисунок 8 демонстрирует рамановский спектр образцов, полученных на пористых подложках, демонстрирует углеродные пики в пределах 1357.9 и 1576.9 см<sup>-1</sup>. Помимо них наблюдаются смещенные группы карбида кремния малой интенсивности при 781.5 и 938.9 см<sup>-1</sup>.

В высокочастотной области спектра находятся группы второго порядка 2D и D+G при 2713 и 2944.3 см<sup>-1</sup>. Можно заметить, что рост HC на обеих типах подложки носит мас-



Рис. 6 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов, синтезированных при температуре подложки 700 °С: а, б – Ni/ПКSi<sub>(111)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(111)</sub>



Рис. 7 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов, синтезированных при температуре подложки 800 °C: а, б – Ni/ПКSi<sub>(111)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(111)</sub>



Рис.8 – Спектры КРС и СЭМ-изображения образцов синтезированных при температуре подложки 900 °C: а, б – Ni/ПКSi<sub>(III)</sub>; в, г – Ni/Si<sub>(III)</sub>

совый характер. Образцы, полученные на пористых подложках растут разупорядоченно. На рис. 8*а* видно, что высота синтезированных НС составляет 974.5 нм.

7

Группы D и G для полированного образца находятся в пределах 1348.1 и 1596 см<sup>-1</sup>. В области 784.6 и 945.7 см<sup>-1</sup> наблюдаются пики карбида кремния. Дополнительный пик при 1416.1 см<sup>-1</sup> может проявляться вследствие наличия CH<sub>3</sub> групп [7]. В высокочастотной области находятся группа D+G в пределах 2836.3 см<sup>-1</sup> и пик, указывающий на наличие C-H связей в образцах, в области 3629.7 см<sup>-1</sup> [9]. СЭМ-изображения показывают, что на полированных подложках образуются более прямые волокна, которые демонстрируют ориентированный рост.

#### Заключение

Были проведены эксперименты по синтезу наноструктур SiC и C на буферном слое Ni методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что

образовавшиеся наноструктуры имеют диаметр 100-170 нм и шероховатую поверхность. Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии образцов показывает, что в отличии от полированного Si рост наноструктур на поверхности пористого кремния носит более массовый характер.

Результаты исследований методом комбинационного рассеяния света подтвердили, что присутствуют углеродные наноструктуры карбида кремния со структурой политипа 3C-SiC. Было определено, что наиболее оптимальной температурой для получения наноструктур является 800 °C. Также можно отметить присутствие основных углеродных пиков в пределах ~1300 и ~1500 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют углеродным наноструктурам на обоих типах подложек.

Для более детального анализа структуры полученных НС необходимо провести дополнительные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, а также рентгеноструктурного анализа.

#### ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Диханбаева Кадыржана Кенжеевича за помощь в подготовке образцов пористого кремния, профессора Ксин Джанга – директора Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) за предоставленную возможность использования оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК AP05132865.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Czosnek C. et al. Preparation of silicon carbide SiC-based nanopowders by the aerosol-assisted synthesis and the DC thermal plasma synthesis methods // Materials Research Bulletin. – 2015. – Vol. 63. – P. 164–172.
- 2. Kahar S.M. et al. Synthesis of SiC nanowhiskers from graphite and silica by microwave heating // Materials Science-Poland. – 2016. – Vol. 34, No.4. – P. 770-779.
- Mansurov B.Z., Kenzhegulov A.K., Medyanova B.S., Partizan G., Suyundykova G.S., Zhumadilov B., Mansurova M.E., Koztayeva U.P., Aliyev B.A. Investigation of SiC and C Nanostructures Obtained by MWCVD // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2017. – Vol. 19. – P. 169-175.
- 4. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2477–2512.
- Jeong J., Chung G.-S., Nishino Sh. Raman Scattering Investigation of Polycrystalline 3C-SiC Film Deposited on SiO<sub>2</sub> by Using APCVD with Hexamethyldisilane // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 52, No. 1. – P. 43-47.
- 6. Wang D., Xue C., Bai H., Jiang N. Silicon carbide nanowires grown on graphene sheets // Ceramics International. Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.cer amint.2014.12.117.
- 7. Dillon K.B., Rankin D.W.H. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds // Royal Society of Chemistry. 2000. Vol.33. P. 311.
- 8. Волкова Я.Б., Резчикова Е.В., Шахнов В.А. Методы получения и результаты ис-следования свойств графена // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Т. 6.
- 9. Rehman I., Movasaghi Z., Rehman Sh. Vibrational Spectroscopy for Tissue Analysis // Series in Medical Physics and Biomedical Engineering. 2012. P. 281.