

УДК 538.975, 66.017

**СЭМ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР SiC и C,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МВ-ХОГФ****А. Кенжегулов<sup>1</sup>, Б.С. Медянова<sup>1</sup>, С. Сабитов<sup>1</sup>, Г. Партизан<sup>1</sup>, Б.З. Мансуров<sup>1,2</sup>, Б.А. Алиев<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан<sup>2</sup>Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

E-mail: kazakh\_1403@mail.ru

**Аннотация**

В статье представлены результаты экспериментов по синтезу наноструктур SiC и C методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме. В качестве подложек использовались пластины полированного монокристаллического и пористого кремния. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что образовавшиеся наноструктуры имеют диаметр 200-350 нм и шероховатую поверхность. Образование наноструктур на полированном Si происходит на буферном слое SiC. Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии образцов показывает, что в отличие от полированного Si рост наноструктур на поверхности пористого кремния носит более массовый характер. Результаты исследований методом комбинационного рассеяния света подтвердили, что на полированном Si образуется плёнка карбида кремния со структурой политапа 3C-SiC. Также можно отметить присутствие основных углеродных пиков в пределах 1338.2 и 1583 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют углеродным наноструктурам на обоих типах подложек.

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

**Введение**

Наноструктуры – нанотрубки и нановолокна карбида кремния являются перспективными объектами для создания новых материалов. Наноструктуры (НС) карбида кремния обладают рядом уникальных физико-механических и химических свойств: высокой механической прочностью и химической стабильностью, электропроводностью, изменяющейся в широких интервалах в зависимости от строения наноструктур, высокими эмиссионными характеристиками.

Синтез наноструктур SiC осуществляют в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co) с добавками различных промоторов при температуре в области 500-1500 °C [1].

Одномерные (1D) полупроводниковые НС (волокна, трубки) стали целью интенсивных исследований, благодаря своим уникальным применениям в производстве электронных, оптоэлектронных и сенсорных устройств нанометрового масштаба. Из-за их потенциального применения в наноструктурах, 1D полупроводниковые наноматериалы были выбраны в качестве одного из 10 лучших для технологий в Техническом обзоре

Массачусетского технологического института в 2003 году [2].

Нитевидные кристаллы карбида кремния, так же как и углеродные нанотрубки, отличаются высоким отношением длины к диаметру (100-200 и более), диаметр кристалла SiC может варьироваться в значительных пределах, от 40 до 200-500 нм [3]. Нитевидная форма обеспечивает улучшенные механические свойства вискероов [4]. Помимо традиционного использования в качестве компонентов керамики и конструкционных материалов вискероы SiC представляют интерес для разработки новых компонентов высокотемпературных электронных устройств [1].

Преимущества использования SiC в этой области связаны с его высокой термической и коррозионной устойчивостью в сочетании с большой величиной запрещенной зоны (2,4-3.3 эВ в зависимости от политапа карбида кремния) [1].

**Детали эксперимента  
Подготовка подложек**

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-20 (производитель Siebert Wafer GmbH,

Германия) размерами 1×1 см с ориентацией [100] и [111].

Так же с целью активации поверхности в процессе синтеза в Учебной лаборатории полупроводникового приборостроения физико-технического факультета КазНУ им аль-Фраби были подготовлены подложки из пористого кремния (ПК). Для этого кристаллический кремний предварительно обрабатывался в ацетоне и помещался в раствор  $H_2SO_4:H_2O_2$  в течение 5 минут, с последующей промывкой в деионизованной воде. Затем пластины погружались в травитель  $HF:H_2O$  в течение 1 мину-

ты, после чего тщательно промывались. ПК был сформирован электрохимическим анодированием в модифицированном растворе состава  $HF$  (45%): этоксиэтанол: вода в соотношении 1:2:1. Плотность тока и время анодирования соответственно составили: 15 мА и 10 минут. После травления образцы с пористым кремнием тщательно промывались в деионизованной воде и просушивались на воздухе с помощью освещения ПК красной лампой в течение 5 минут.

На рисунке 1 показано СЭМ изображение ПК.

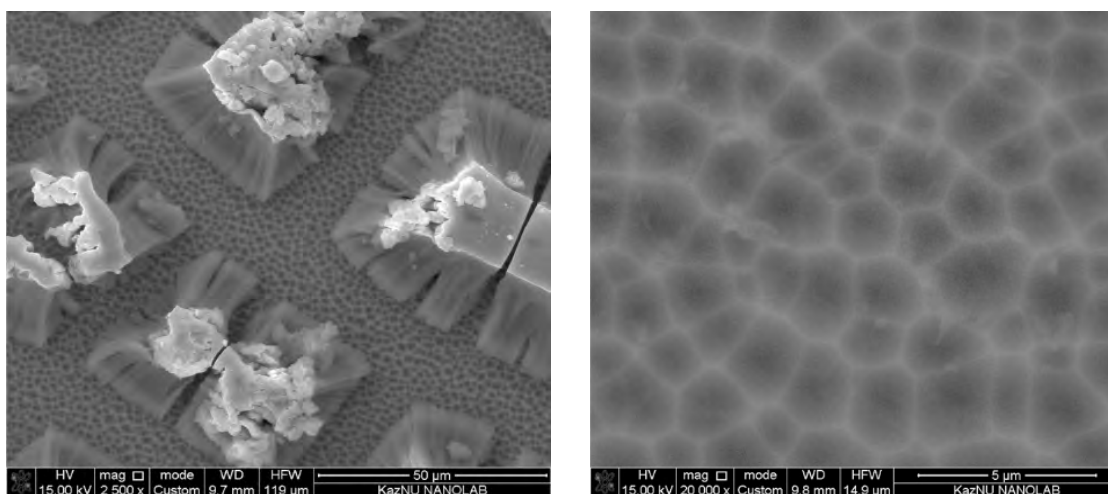


Рис. 1 – СЭМ-изображение поверхности ПК

### Синтез наноструктур

Синтез наноструктур 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 проводилось

при комнатной температуре. Температура синтеза варьировалась от 700 до 900 °С с шагом 100 °С. Температура измерялась с помощью инфракрасного пирометра модели Chino IR-AP M0011 (Япония). Эксперименты проходили при трех значениях мощности плазмы 1800, 2000 и 2200 Вт. В зависимости от мощности плазмы изменялось давление в камере. В таблице 1 приведены параметры проведенных экспериментов.

Таблица 1 – Параметры экспериментов

Подложка		Ориентация Si	Мощность плазмы, Вт	Температура подложки, °С	Давление, Торр
Si	Полированная	[100]	1800	700	47
			2000	800	50
			2200	900	57
	Пористая	[111]	1800	700	47
			2000	800	50
			2200	900	57

В качестве рабочего газа использовалась смесь триметилсилана ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si) и водорода, скорость потока которых составляла 10 и 400 см<sup>3</sup>/мин, соответственно. Продолжительность экспериментов – 120 мин.

## Результаты и обсуждение

### Метод сканирующей электронной микроскопии

Полученные образцы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которые также проводилось в Институте Материаловедения Университета г. Зиген. Для исследования морфологии и толщины образцов использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели Gemini Ultra 55 вместе с устройством для рентгеноспектрального микроанализа исследуемого образца в микроскопе от фирмы «Thermo Scientific».

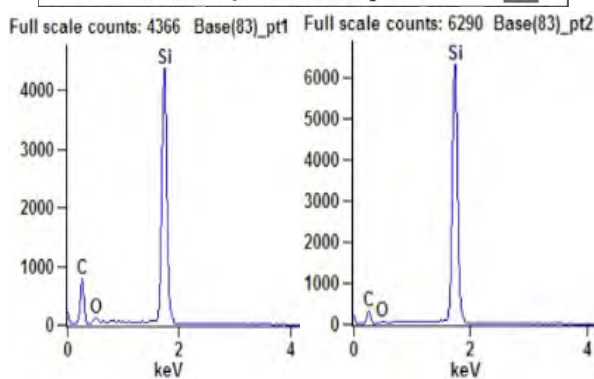
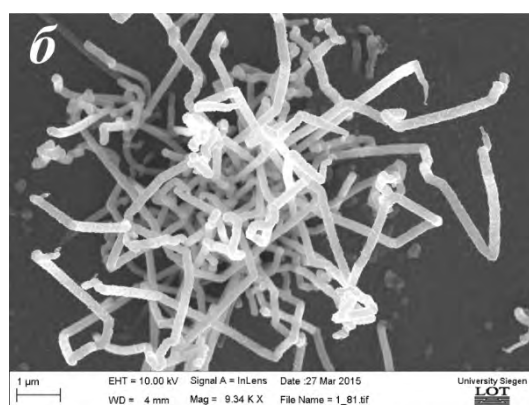
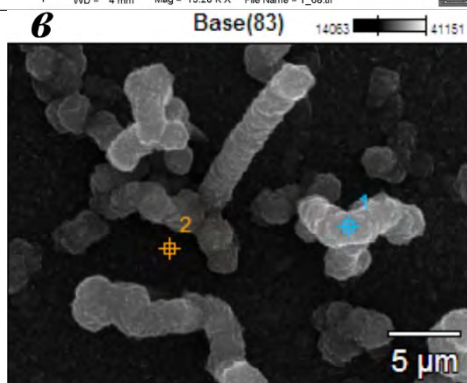
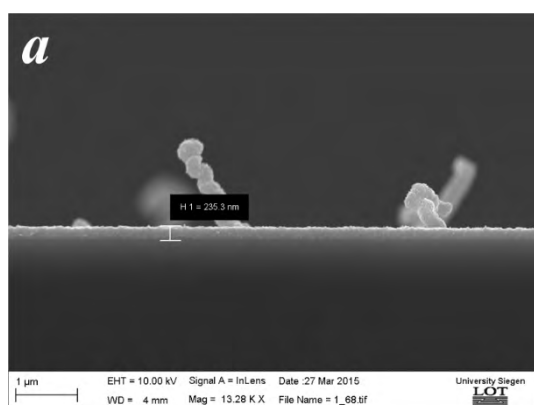
На рисунке 2 представлены результаты исследований образцов, синтезированных при температуре подложки 700 °С методом СЭМ. На рисунке 2а видно, что образование НС на полированном Si происходит на буферном слое SiC высотой 235 нм. На рисунках 2б и 2д

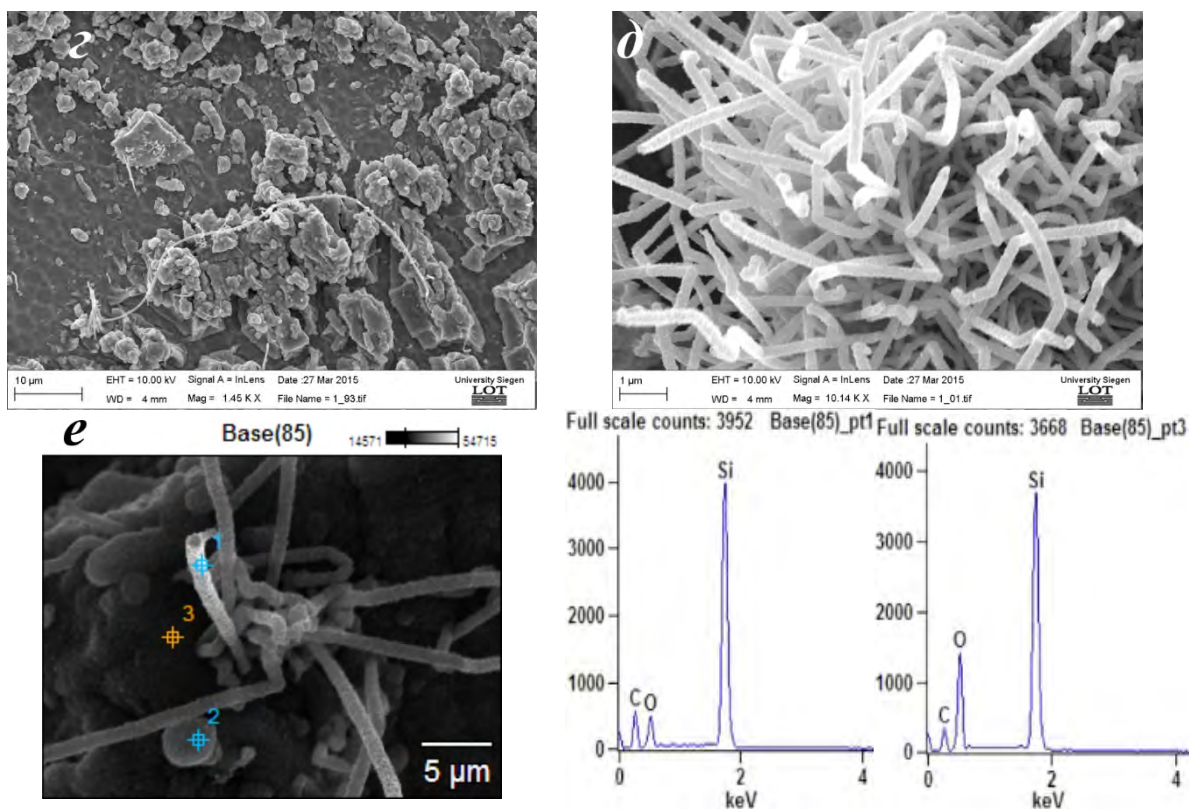
представлены СЭМ-изображения образовавшихся НС, которые имеют диаметр 200-250 нм и шероховатую поверхность. Рисунок 2г представляет довольно протяженную (~40-50 мкм) НС. Энергодисперсионные рентгеновские спектры указывают на то, что содержание углерода в НС составляет до 25%. Эксперименты показали, что рост НС не носит массового характера по всей поверхности подложки.

На рисунке 3 показаны СЭМ-изображения образцов, синтезированных при температуре подложки 800 °С.

Как видно на рисунке 3а толщина буферного слоя SiC на полированном Si снизилась до 163 нм. На рисунках 3б и 3в представлены СЭМ-изображения образовавшихся НС, которые имеют средний диаметр 250 нм и так же как в предыдущих экспериментах шероховатую поверхность. Рисунок 3г показывает, что в отличие от полированного Si рост НС на поверхности ПК носит более массовый характер. Энергодисперсионные рентгеновские спектры на рисунках 3в и 3е указывают на то, что содержание углерода в НС на полированном Si составляет до ~10% и на ПК ~25%.

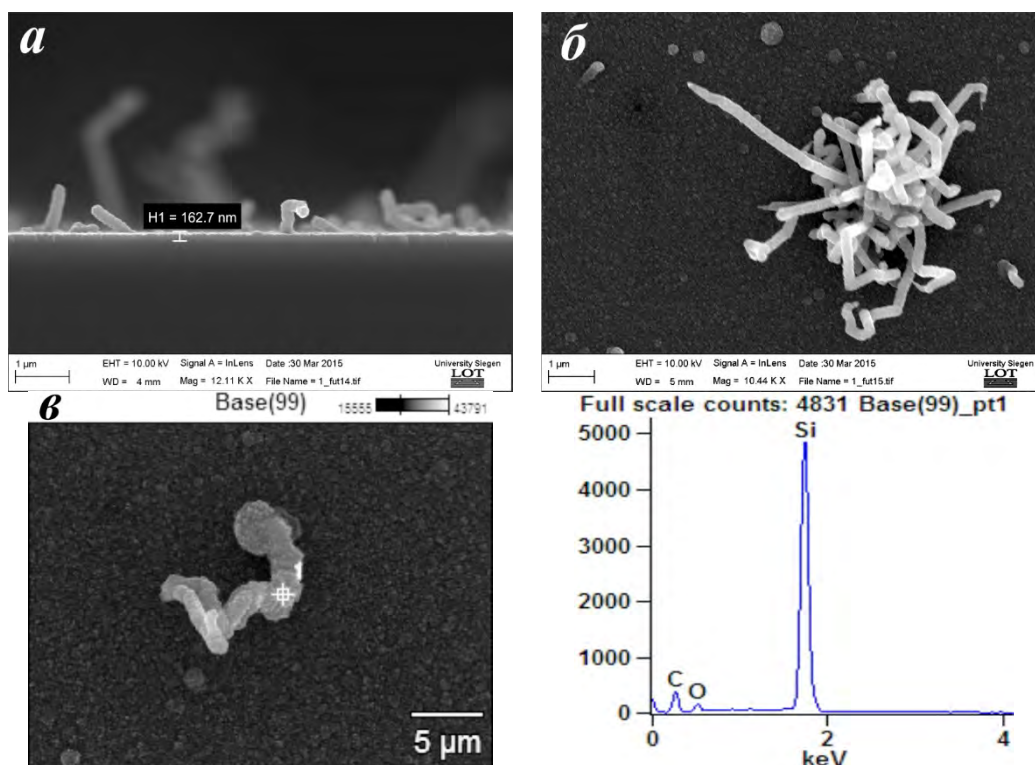
На рисунке 4 представлены СЭМ-изображения образцов, полученных при температуре подложки 900 °С.

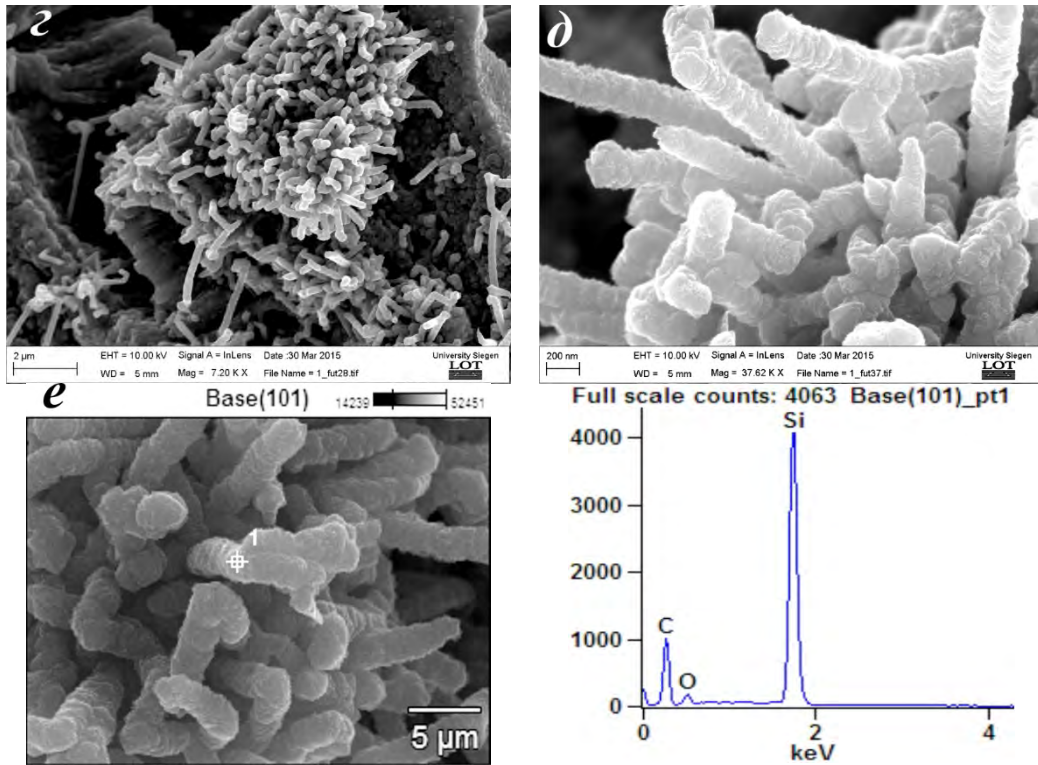




*a*, *б*, *в* – на полированном Si (111), *г*, *д*, *е* – на ПК (111)

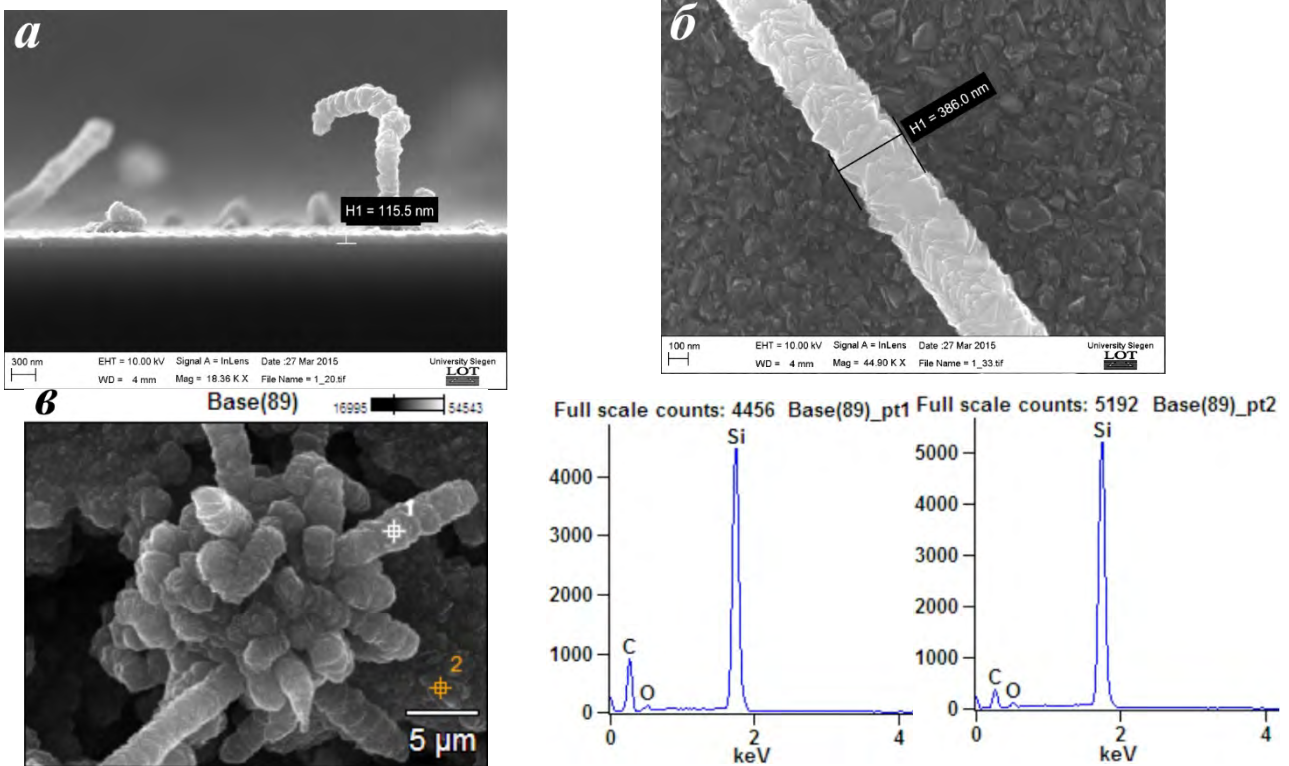
Рис. 2 – СЭМ-изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры образцов синтезированных при температуре подложки 700 °С

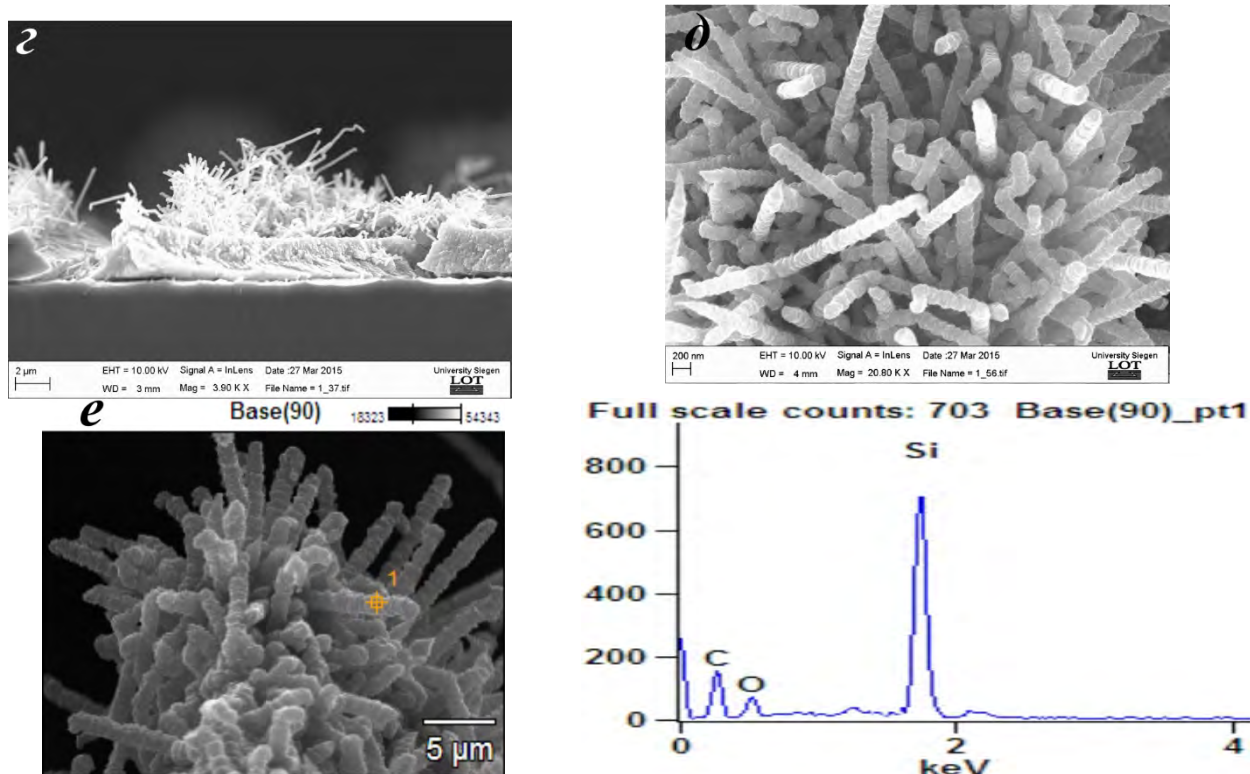




а, б, в – на полированном Si (111), г, д, е – на ПК (111)

Рис. 3 – СЭМ-изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры образцов, синтезированных при температуре подложки 800 °С





*a, б, в* – на полированном Si (111), *г, д, е* – на ПК (111)

Рис. 4 – СЕМ-изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры образцов, синтезированных при температуре подложки 900 °С

Как видно на рисунке 4*a* толщина буферного слоя SiC на полированном Si снизилась ещё до 115.5 нм. На рисунках 4*б* и 4*в* представлены СЭМ-изображения образовавшихся НС, которые имеют средний диаметр 350-400 нм. Рисунок 4*г* подтверждает, что в отличие от полированного Si рост НС на поверхности ПК носит более массовый характер.

Энергодисперсионный рентгеновский спектр на рисунке 4*е* показывает, что содержание углерода в НС на полированном Si составляет от ~10% до ~20%, в отличие от НС на ПК ~25% (рисунок 4*е*). Все образцы НС, также как в предыдущих экспериментах имеют шероховатую поверхность.

#### **Метод комбинационного рассеяния света**

Полученные образцы были исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения  $\lambda = 473$  нм). На

рисунках 5 и 6 приведены спектры КРС некоторых образцов.

Спектр КРС образца 5*a* довольно сложный. Присутствуют интенсивные пики карбида кремния в области 795.1 и 972.7  $\text{cm}^{-1}$ , что может говорить об образовании пленки карбида кремния со структурой 3C-SiC [5]. Пики в области 614.4 и 663.4  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют оксиду кремния [6]. Можно отметить пик в пределах 1432.4  $\text{cm}^{-1}$ , который принадлежит  $\text{CH}_3$  группам [7]. Пик при 1703.2  $\text{cm}^{-1}$  соответствует моде растяжения C=O [8]. Группы в области 2616.3-3278.9  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют C-H растяжению [9]. В спектре образца 5*б* также присутствуют пики оксида кремния  $\text{SiO}_2$  и карбида кремния 3C-SiC. Помимо них можно заметить основные углеродные пики в пределах 1338.2 и 1583  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют углеродным наноструктурам. Кроме того наблюдаются пики второго порядка в области 2678.9 и 2902.7  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют 2*D* и *D* + *G* группам [10, 11].

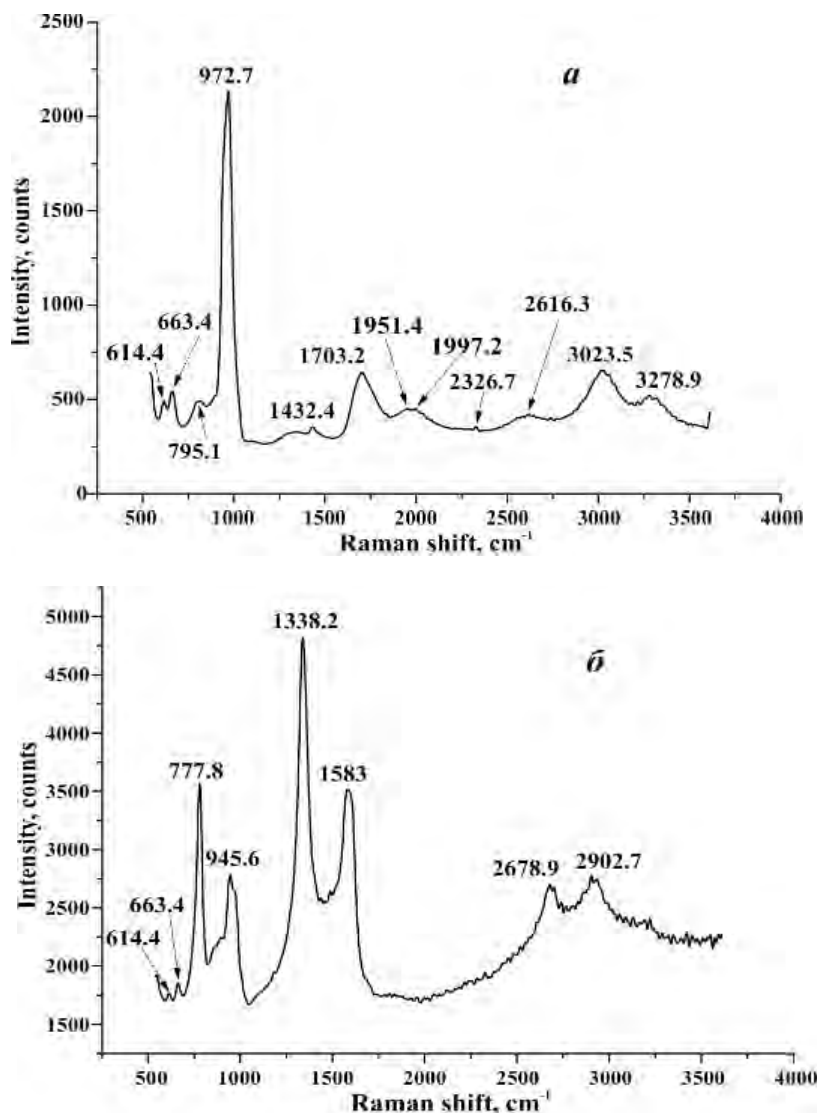


Рис. 5 – Спектры КРС наноструктур, полученные на полированных кремниевых подложках с ориентацией [100]: *a* – 800 °C и *б* – 900 °C

На рисунке 6 приведены спектры КРС, полученные на пористых кремниевых подложках с ориентацией [111]. Во всех трех спектрах наблюдается пик кремния второго порядка в области 486.9, 501.1 и 504.6  $\text{cm}^{-1}$ . Группы в пределах 282.5-300.6  $\text{cm}^{-1}$  и 662.9-666.4  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют оксиду кремния [6]. Помимо них наблюдаются смещенные пики карбида кремния в области 780.8-787.7  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют поперечной моде, тогда как продольная мода наблюдается в пределах 921.4-934.9  $\text{cm}^{-1}$ . Смещение может происходить из-за наличия другой кристаллической структуры, т.е. нановолокон карбида кремния [12]. Во всех спектрах присутствует пик, соответствующий  $\text{CH}_3$  группам. В образце 6б наблюдается слабый пик *G* в области 1598.4

$\text{cm}^{-1}$ . В образце 6в присутствуют пики *D* и *G* в области 1350.7 и 1582.5  $\text{cm}^{-1}$ . Можно предположить, что эти пики принадлежат аморфному углероду.

Оценить качество и чистоту полученных углеродных образований по отношению интенсивностей  $I_D/I_G$  сложно, так как в некоторых образцах присутствуют наноструктуры, тогда как на других аморфные углеродные пленки.

### Заключение

В ходе исследований были проведены эксперименты по синтезу наноструктур SiC и C методом химического осаждения из газовой фазы в микроволновой плазме.

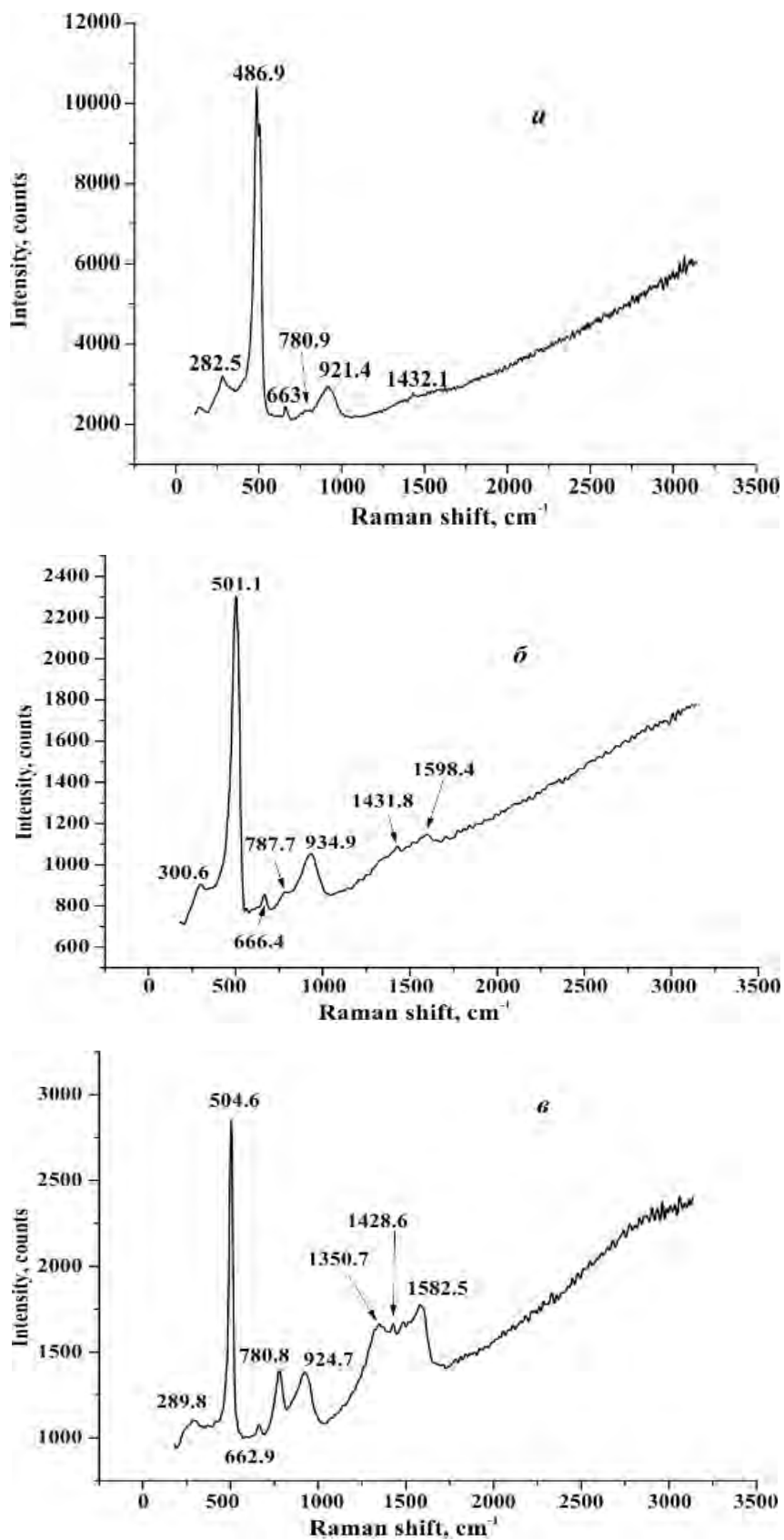


Рис. 6 – Спектры КРС наноструктур, полученные на пористых кремниевых подложках с ориентацией [111]: *a* – 700 °С, *б* – 800 °С и *в* – 900 °С



Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что образовавшиеся НС имеют диаметр 200-350 нм и шероховатую поверхность. Образование НС на полированном Si происходит на буферном слое SiC. Высота SiC плёнки уменьшается с увеличением температуры подложки. Анализ СЭМ-изображений образцов показывает, что в отличие от полированного Si рост НС на поверхности ПК носит более массовый характер. По результатам рентгеноспектрального микроанализа содержание углерода в образцах НС на полированном Si изменяется от 10 до 20% и остается постоянным на ПК ~25%.

Результаты исследований методом комбинационного рассеяния света подтвердили, что на полированном Si образуется плёнка карбида кремния со структурой 3C-SiC.

Также можно отметить присутствие основных углеродных пиков в пределах 1338.2 и 1583 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.

*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, а также к.ф.-м.н. Мансурову Мадину Есимхановну за обсуждение и корректуру текста статьи.*

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК № 1540/ГФ3-14.*

## Литература

1. В. Л. Кузнецов, А. Н. Усольцева, И. Н. Мазов. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов // Рос. Хим. Ж. – 2004 – т. XLVIII - №5 – С. 37-45.
2. Weimin Zhou, Yafei Zhang, Xiaoming Niu, and Guoquan Min. One-Dimensional SiC Nanostructures: Synthesis and Properties // Springer – June 2008 – Chapter 2. – P. 17-44.
3. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969, с. 159.
4. Chrysanthou A., Grieveson P. J. Mater. Sci., 1991, v. 26, p. 3463-3476.
5. Junho Jeong, Gwi-Sang Chung, Shigehiro Nishino. 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. - January 2008. – Vol. 52. – No. 1. – P.43-47.
6. Feng-Ming Liu, Bin Ren, Jia-Wei Yan, Bing-Wei Mao, Zhong-Qun Tian. Initial Oxidation Processes on Hydrogenated Silicon Surfaces Studied by In Situ Raman Spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society. – 2002 – Vol.149 – P. 95-99.
7. Keith B. Dillon, David W. H. Rankin. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds // Royal Society of Chemistry. – 20 December, 2000. – Vol.33 – P. 311.
8. Giuseppe Perna, Maria Lasalvia, Crescenzo Gallo, Giuseppe Quartucci and Vito Capozzi. Vibrational Characterization of Synthetic Eumelanin by Means of Raman and Surface Enhanced Raman Scattering // The Open Surface Science Journal. – 2013. – Vol.5 – P.1-8.
9. Ihtesham ur Rehman, Zanyar Movasaghi, Shazza Rehman. Vibrational Spectroscopy for Tissue Analysis // Series in Medical Physics and Biomedical Engineering. – 27 September 2012 - P.281.
10. Sebastien Nanot, Nicholas A.Thompson, Ji-Hee Kim, Xuan Wang, William D.Rice, Erik H. Hároz, Yogeewaran Ganesan, Cary L.Pint, Junichiro Kono. Single-Walled Carbon Nanotubes // Springer Handbook of Nanomaterials. – 2013 – Part A/4. - P.118-119.
11. Zheng Yan, Andrew R. Barron. Characterization of graphene by Raman spectroscopy // Режим доступа: <http://cnx.org/content/m34667/1.2/> – 29 June, 2010.
12. D. Wang, C. Xue, H. Bai, N. Jiang, Silicon carbide nanowires grown on graphene sheets, Ceramics International, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.117>

## SEM STUDY of SiC and C NANOSTRUCTURES OBTAINED by the METHOD of MW-CVD

A. Kenzhegulov<sup>1</sup>, B.S. Medyanova<sup>1</sup>, S. Sabitov<sup>1</sup>, G. Partizan<sup>1</sup>, B.Z. Mansurov<sup>1,2</sup>, B.A. Aliyev<sup>1</sup><sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Physico-Technical Faculty, 050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan.<sup>2</sup>The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

E-mail: kazakh\_1403@mail.ru

**Abstract**

In this article are presented results of experiments on the synthesis of SiC and C nanostructures (NS) by chemical vapor deposition in microwave plasma. The plates of polished monocrystalline and porous silicon were used as substrates. Studies by scanning electron microscopy showed that formed NS have a diameter of 200-350 nm and rough surface. The formation of NS on the polished Si occurs on the SiC buffer layer. Analysis of SEM images of the sample shows that growth of NS on the surface of porous silicon is more widespread in contrast to the polished Si. The results of studies by Raman scattering confirmed that SiC film with structure of 3C-SiC is formed on the polished Si. Besides, need to note the presence of main carbon peaks on both types of substrates in the range of 1338.2 and 1583 cm<sup>-1</sup>, which correspond to the carbon nanostructures.

**Keywords:** nanostructures of silicon carbide and carbon, chemical deposition from the gas phase, microwave plasma, porous silicon.

## МИКРОТОЛҚЫНДЫ ПЛАЗМАДА ГАЗ ФАЗАСЫНАН ХИМИЯЛЫҚ ТҮНДЫРУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН SiC және C НАНОҚҰРЫЛЫМДАРЫН СЭМ КӨМЕГІМЕН ЗЕРТТЕУ

А. Кенжегулов<sup>1</sup>, Б.С. Медянова<sup>1</sup>, С. Сабитов<sup>1</sup>, Г. Партизан<sup>1</sup>, Б.З. Мансуров<sup>1,2</sup>, Б.А. Алиев<sup>1</sup><sup>1</sup>эл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, эл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

E-mail: kazakh\_1403@mail.ru

**Аннотация**

Мақалада микротолқынды плазмада газ фазасынан химиялық түндыру әдісімен SiC және C нанокұрылымдарын (НҚ) синтездеу бойынша тәжірибелердің нәтижелері келтірілген. Жылтыратылған монокристалды және кеуекті кремний пластиналары төсеніш ретінде қолданылды. СЭМ әдісімен зерттеу түзілген НҚ 200-350 нм диаметрге және тегіс бетке ие екенін көрсетті. Жылтыратылған Si бетінде НҚ түзілуі SiC аралық қабатында жүзеге асады. Үлгілердің СЭМ кескіндерін сараптау НҚ өсуі жылтыратылған Si-ге қарағанда кеуекті кремний бетінде көп мөлшерде жүзеге асатынын көрсетті. Раман шашырауымен зерттеу нәтижелері 3C-SiC құрылымына ие SiC қабыршақтарының жылтыратылған Si бетінде түзілгенін растады. Сонымен қатар, қос төсеніште 1338.2 және 1583 см<sup>-1</sup> аумақтарында көміртекті нанокұрылымдарға сай келетін пиктердің табылатынын айта кетуге болады.

**Кілт сөздер:** кремний мен көміртегі карбидінің нанокұрылымдары, газ фазасынан химиялық түндыру, микротолқынды плазма, кеуекті кремний.

