

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РАЗРЯДА

А. М. Давыдов¹, К. В. Артемьев¹, Д. И. Шилинговский²,
Н. Г. Гусейн-заде¹

В работе представлены результаты первых экспериментов по получению наноразмерных порошков карбида кремния с помощью поверхностного микроволнового разряда в смеси моносилаана с метаном с добавлением аргона. В газовой фазе помимо исходных продуктов образуется ацетилен, а в твердой фазе – кристаллический кремний и карбид кремния в виде наноразмерных частиц. Средний размер частиц составляет величину 13 нм.

Ключевые слова: микроволновый разряд, плазмохимия, карбид кремния, наночастицы.

Введение. Наноразмерные порошки кремния и карбида кремния являются перспективными компонентами для получения функциональных материалов различного назначения. Они обладают уникальными оптическими (фотолюминесценция в видимой области спектра при облучении УФ-светом) и электрофизическими свойствами [1, 2], которые зависят от размера частиц, химической чистоты и фазового состава. Наноразмерные порошки кремния и карбида кремния имеют широкое практическое применение в различных керамических и полимерных композитах, а также устройствах солнечной энергетики и электроники [3–5].

Среди способов получения наноразмерного SiC можно выделить: метод термического разложения силицида титана в присутствии углерода, метод золь-гель, метод химического и электрохимического осаждения, метод лазерной абляции мишени из SiC [6]. Также в работах по синтезу нанопорошков SiC, опубликованных в последние годы,

¹ ИОФ РАН 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: freaman@mail.ru.

² МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

исследованы особенности разложения тетраметилсилана в плазме ВЧ-разряда низкого давления [7, 8]. Также описаны способы получения наноразмерных порошков карбида кремния в газовой смеси моносилана и ацетилена методом адиабатического сжатия [9], и методом лазерного пиролиза [10].

В настоящей работе представлены первые эксперименты по применению плазмохимического метода синтеза порошков наноразмерного SiC с использованием микроволнового поверхностного разряда в газовой смеси метана и моносилана.

Экспериментальная часть. В экспериментах по плазмохимическому разложению моносилана с метаном с последующим образованием наноразмерных частиц карбида кремния использовался микроволновый поверхностный разряд – микроволновая дуга [11, 12].

В качестве источника микроволновой энергии использовался бытовой магнетрон с частотой 2.45 ГГц. Источником питания магнетрона служил высоковольтный генератор импульсов с возможностью регулировки длительности импульса ($t_{\text{и}}$), частоты следования импульсов (f) и импульсной мощности магнетрона ($P_{\text{и}}$). В эксперименте использовался режим $t_{\text{и}} = 100$ мкс, $f = 12$ Гц, $P_{\text{и}} = 1.5$ кВт.

Экспериментальная установка, представленная на рис. 1, состояла из кварцевой цилиндрической рабочей камеры (4) и торцевых фланцев из поликарбоната. К одному из фланцев подсоединялся разрядный инициатор коаксиального типа, который состоял из внутреннего (2) и внешнего (1) электродов, контактирующих с кварцевой шайбой (3). Ко второму фланцу подсоединялись газовакуумная система и измеритель давления.

В начале импульса микроволнового излучения на контакте внутреннего электрода с кварцевой шайбой (6) возникал разряд (3), который в течение этого импульса, распространяясь в радиальном направлении, замыкал пространство между внутренним и внешним электродом. Данный микроволновый разряд состоял из нескольких шнуровидных каналов, возникающих в течение одного импульса (рис. 1(в)). Каждый такой разрядный канал имел узкую центральную область с диаметром от 100 до 200 мкм (3 на рис. 1(б)), а также широкую внешнюю область (5 на рис. 1(б)) диаметром от 1 до 2 мм. После окончания микроволнового импульса в разрядной области происходило обновление газовой смеси за счет перемешивания нагретого газа с окружающим.

Эксперимент проводился в газовой смеси моносилана с метаном и добавлением в качестве буферного газа аргона при комнатной температуре и следующих парциальных давлениях: $\text{SiH}_4[38 \text{ Торр}] + \text{CH}_4[75 \text{ Торр}] + \text{Ar}[87 \text{ Торр}] = 200 \text{ Торр}$.

Под воздействием плазмы микроволнового разряда на газовую смесь образовывались наноразмерные частицы (7), которые оседали на стенки рабочей камеры.

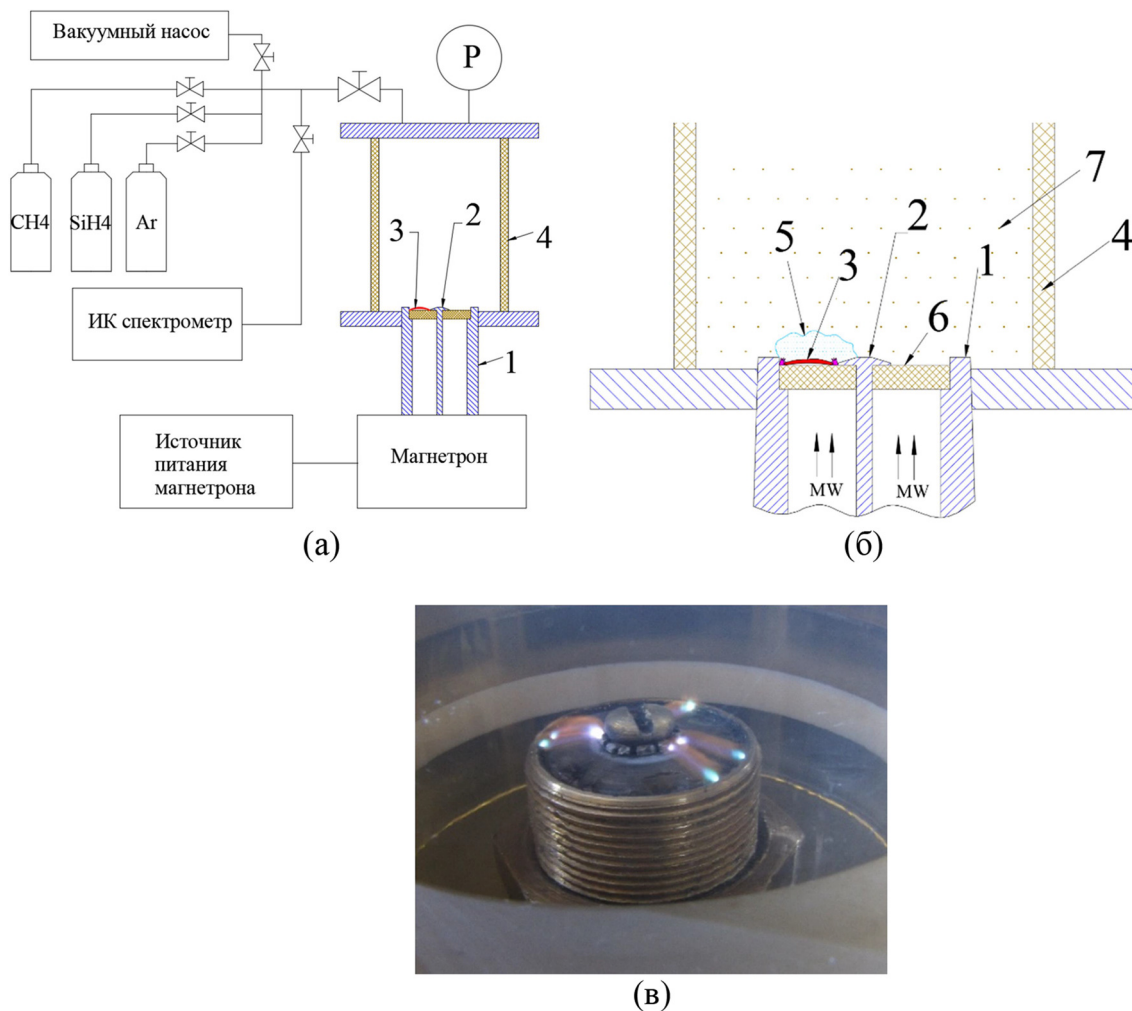


Рис. 1: Экспериментальная установка (а) и (б) и интегральная за время одного импульса фотография разряда (в). 1 – внешний электрод коаксиального плазмотрона, 2 – внутренний электрод, 3 – микроволновый поверхностный разряд, 4 – рабочая камера, 5 – внешняя часть разряда “шуба”, 6 – кварцевая шайба, 7 – наноразмерные частицы.

Для определения качественного и количественного состава газообразных продуктов реакций использовалась методика абсорбционной ИК-спектроскопии на основе ИК-спектрометра Specord M80. Спектр, представленный на рис. 2, показывает качественный состав газообразных продуктов реакций. Из него видно, что помимо исходных SiH_4 и CH_4 в газовой фазе также появляется ацетилен (C_2H_2).

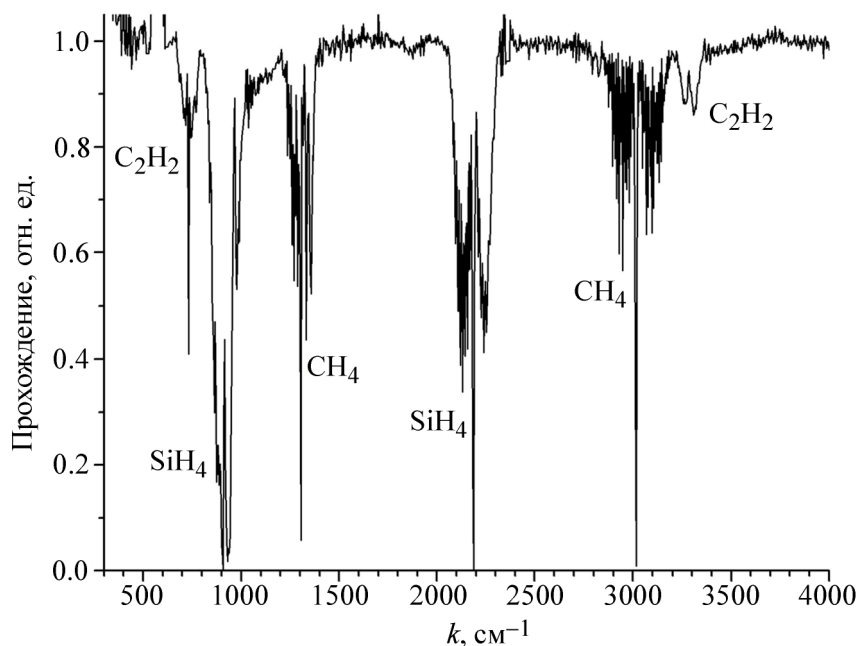


Рис. 2: ИК-спектр продуктов реакций разложения смеси метан + моносилан.

Наноразмерный порошок, полученный в ходе плазмохимических реакций, собирался со стенок камеры и анализировался с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Carl Zeiss Leo 912 AB) и рентгенофазового анализа (ДРОН-4М с $\text{CuK}\alpha$ -излучением).

На рис. 3 представлены ПЭМ фотографии твердых образцов в светлом и темном полях. Фотографии в светлом поле на рис. 3(а) демонстрируют объемные наночастицы сферической формы со средним диаметром около 13 нм. Распределение частиц по размерам представлено на рис. 4. Светлые отблески на фотографии в темном поле (рис. 3(б)) демонстрируют наличие частиц с кристаллическим ядром в представленном образце.

Рентгенограмма образца представлена на рис. 5. Для качественного анализа и интерпретации полученного вещества использовалась база данных ICDD. Описание рентгенограммы возможно провести 3 фазами на основе кремния (ICDD #01-070-5680) и двух фаз на основе карбида кремния с гексагональной (ICDD #00-048-0708) и ромбоэдрической (ICDD #00-049-1430) сингонией. Рентгенографические пики уширены и имеют низкое аспектное соотношение сигнал/шум. Существует несколько причин этого:

1. В многофазных образцах, фазы с малым весовым вкладом имеют более низкое соотношение сигнал/шум, чем фазы с большим весовым содержанием.

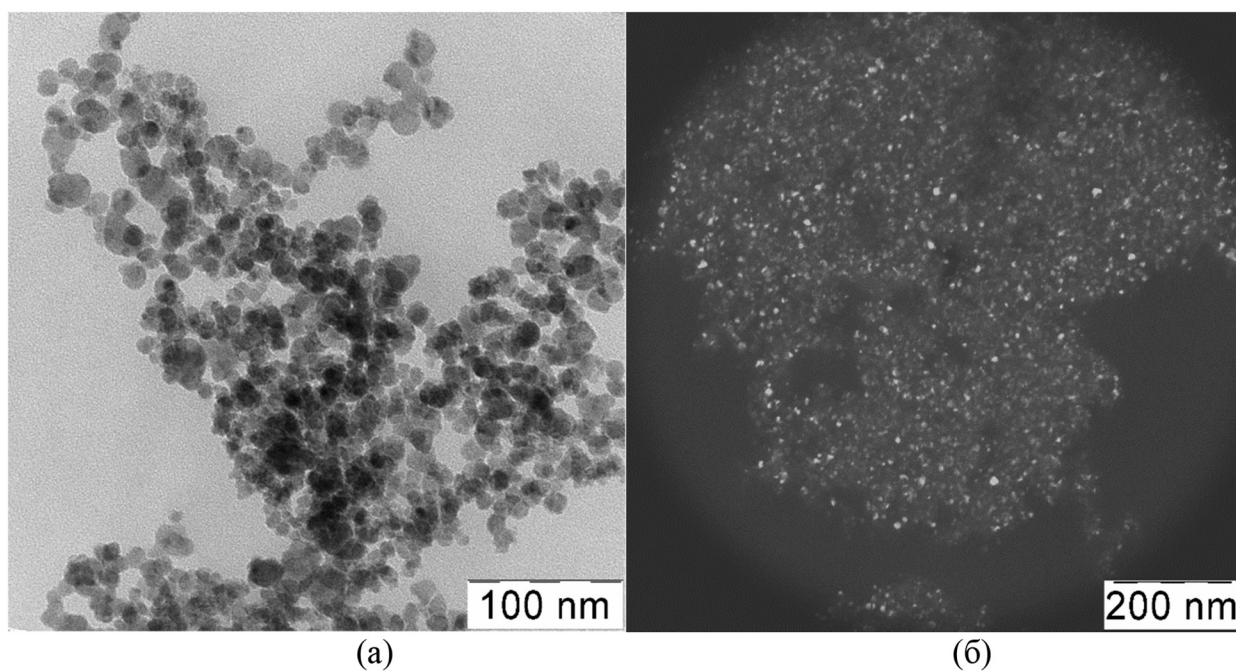


Рис. 3: ПЭМ фотографии твердой фазы продуктов реакций: (а) фотография в светлом поле; (б) фотография в темном поле.

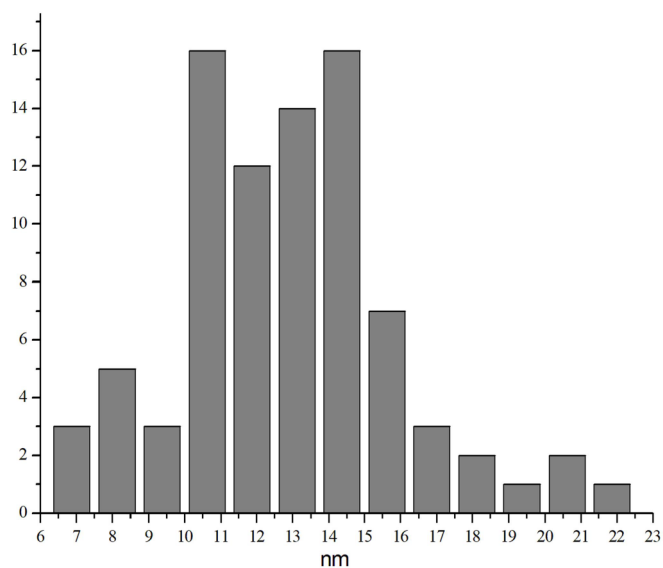


Рис. 4: Распределение частиц по размерам. Для счета взято 85 частиц.

2. Уширение пиков с одновременным уменьшением интенсивности и уменьшение соотношения сигнал/шум говорит о наноразмерности.

В данном случае имеет место второй вариант, что может свидетельствовать о синтезе веществ в наноразмерном состоянии, что также подтверждается информацией с ПЭМ. Аналогичная картина наблюдалась и в работе [10].

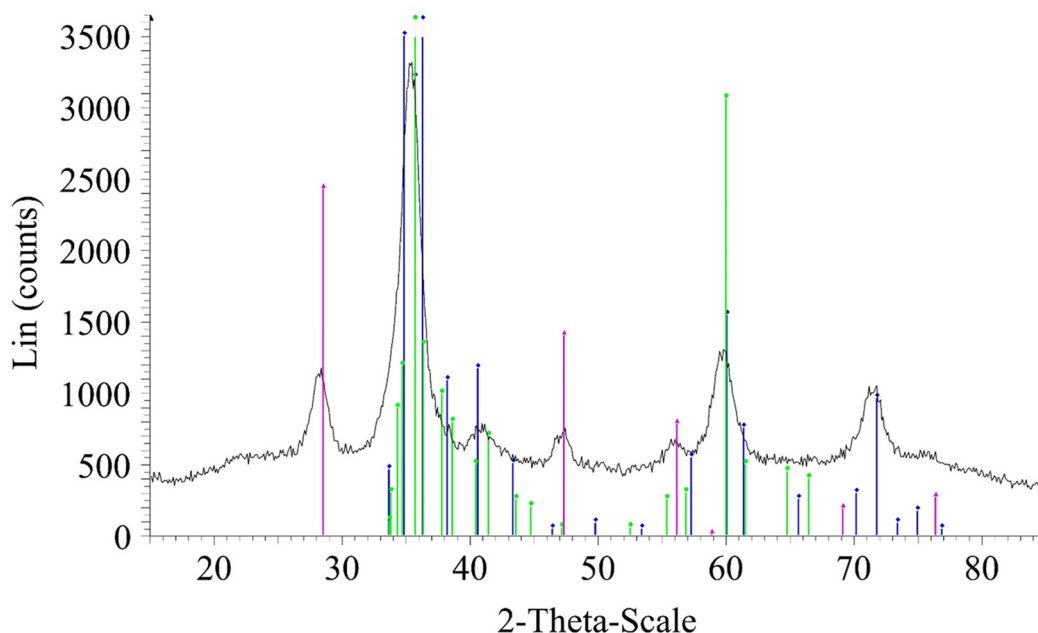


Рис. 5: Рентгенофазовый анализ твердого образца. Кристаллическая фаза кремния – розовые линии. Карбид кремния: зеленые линии – ромбоэдрическая кристаллическая решетка, синие линии – гексагональная кристаллическая решетка.

На рентгенограмме отсутствует ярко выраженное гало, что позволяет говорить о том, что в образце преимущественно присутствуют кристаллические фазы кремния и карбида кремния.

Обсуждение результатов. Присутствие ацетилена в газообразных продуктах реакций, а также кремния и карбида кремния в твердой фазе говорит о том, что в нашей плазмохимической системе идут как минимум 3 реакции:

1. $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$.
2. $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$.
3. $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 = \text{SiC} + 4\text{H}_2$.

Ацетиленовая реакция идет без образования твердой фазы, следовательно, не загрязняет конечный продукт. Содержание метана в исходной смеси в 2 раза больше чем моносилана, но нанокристаллический кремний все равно образуется в заметных количествах.

Выводы. В работе представлены результаты первых экспериментов по получению наноразмерных порошков карбида кремния с помощью поверхностного микроволнового разряда в смеси моносилана с метаном. Показано, что в качестве основного продукта реакций образуется наноразмерный кристаллический карбид кремния, а в качестве побочного продукта образуется наноразмерный кристаллический кремний.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л. А. Асланов, Г. В. Фетисов, А. А. Ищенко, *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М., Физматлит, 2011).
- [2] А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматлит, 2005).
- [3] Andrzej Mazurak, Robert Mroczynski, David Beke, et al., *Nanomaterials* **10**(12), 2387 (2020). DOI: 10.3390/nano10122387.
- [4] A. Kassiba, J. Boucle, M. Makowska-Janusik, N. Errien, *Journal of Physics: Conference Series* **79**, 012002 (2007). DOI: 10.1088/1742-6596/79/1/012002.
- [5] Gunendra Prasad Ojha, Gun Woong Kang, Yun-Su Kuk, et al., *A Review Nanomaterials* **13**(1), 150 (2023). DOI: 10.3390/nano13010150.
- [6] Mohd Aizat Hafiz Mohd Sohor, Mazli Mustapha, Jundika Chandra Kurnia, *MATEC Web of Conferences* **131**, 04003 (2017). DOI: 10.1051/mateconf/201713104003.
- [7] Р. А. Андриевский, *Успехи химии* **74**(12), (2005). DOI: 10.1070/RC2005v074n12ABEH001202.
- [8] *Nanomaterials Handbook*. Ed. by Yury Gogotsi (CRC Press, Boca Raton, 2006, P. 405).
- [9] Г. А. Поздняков, В. Н. Яковлев, А. И. Сапрыкин, *Доклады Академии наук* **476**(3), 301 (2017). DOI: 10.1134/S0012501617090044.
- [10] И. А. Ершов, Л. Д. Исхакова, В. И. Красовский и др., *Физика и техника полупроводников* **54**, 11 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620110081.
- [11] С. И. Грицинин, П. А. Гущин, А. М. Давыдов и др., *Физика плазмы* **37**(10), (2011). DOI: 10.1134/S1063780X11100059.
- [12] A. M. Davydov, S. I. Gritsinin, I. A. Kossyi, et al., *IEEE Transactions on Plasma Science* **36**(6), 2909 (2008). DOI: 10.1109/TPS.2008.2006977.

- [13] Ю. Н. Пархоменко, А. А. Полисан, Е. А. Скрылева и др., Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, № 4 (2011). DOI: 10.1134/S1063739712080148.

Поступила в редакцию 5 мая 2023 г.

После доработки 7 августа 2023 г.

Принята к публикации 8 августа 2023 г.