

**Отчет по молодежному поисковому проекту
«Разработка низкотемпературных катализаторов синтеза нитевидных кристаллов
карбида кремния»**

Объявленные цели и задачи проекта.

Данный проект является развитием работы по разработке низкотемпературных катализаторов синтеза нитевидных кристаллов (вискеров) карбида кремния (НККК). Создание низкотемпературных каталитических систем необходимо, с одной стороны, для создания теоретических основ для развития крупномасштабного синтеза НККК, с другой стороны – для получения пленок, содержащих ориентированные НККК, закрепленные на подложке.

В ходе выполнения проекта планировалось решить следующие задачи:

1. Систематизированный поиск составов каталитических систем, обладающих наиболее низкой температурой образования жидкой каталитической частицы и оптимальным значением энергии связей «металл-углерод» и «металл-кремний». На основании полученных данных предполагалось выбрать составы для создания новых катализаторов синтеза НККК.

2. Синтез НККК с использованием приготовленных каталитических систем. Оптимизация реакционных условий каталитического синтеза НККК, таких как температура, давление, концентрации исходных реагентов и др.

3. Исследование структуры синтезированных катализаторов и полученных нитевидных кристаллов карбида кремния с использованием ряда физико-химических методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в сочетании с рентгеновским анализом (РФА).

4. Исследование начальной стадии роста НККК (зародышеобразования) с использованием просвечивающей микроскопии высокого разрешения и методов молекулярного моделирования (DFT, PM3) с целью получения информации, необходимой для построения адекватных моделей для термодинамического анализа стадии зародышеобразования частиц SiC на металлических частицах и выяснения возможности роста НККК в определенных реакционных условиях.

5. Исследование автоэмиссионных свойств полученных пленок на основе ориентированных НККК с целью определения возможности их дальнейшего использования в качестве холодных эмиттеров электронов.

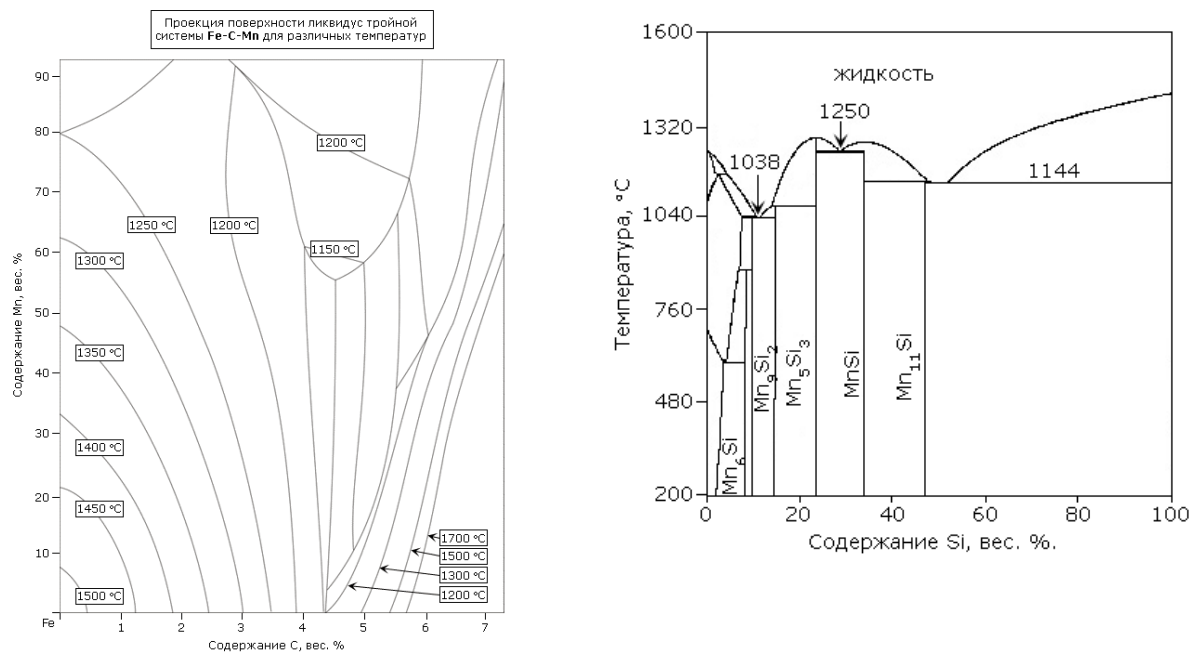
Полученные за отчетный период важнейшие результаты.

В настоящий момент работа по поставленным в проекте задачам в основном выполнена полностью.

1. Систематизированный поиск составов каталитических систем с пониженной температурой плавления.

На основании проведенного анализа литературных данных по различным многокомпонентным фазовым диаграммам (расчетным и экспериментальным) определен круг систем типа «металл(1)-металл(2)-углерод-кремний», которые могут проявлять повышенную каталитическую активность в процессе синтеза нитевидных кристаллов карбида кремния. Такой эффект обусловлен более низкой по сравнению с традиционными монометаллическими катализаторами температурой плавления и, как следствие, более низкой температурой образования жидкой каталитической частицы. В частности, система, содержащая 50-70% Fe и 30-50% Mn обладает температурой образования эвтектики с углеродом и кремнием 1050-1100 °С, что на 150-200 °С ниже, чем для чистого Fe. Аналогичное поведение системы Ni-Mn-C-Si по сравнению с чистым Ni позволяет предположить, что такие системы будут перспективными для низкотемпературного синтеза НККК.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы Fe-Mn-C и Mn-Si, демонстрирующие понижение температуры образования жидкой фазы до 1050-1100 °С в системе Fe-C-Si при добавлении 30-40 ат.% Mn.



А **В**
 Рис. 1. А – проекция поверхности ликвидус в тройной системе Fe-C-Si, образование жидкой фазы происходит при 1150°C, В – двойная фазовая диаграмма Mn-Si, образование жидкой фазы происходит при 1040-1080°C.

Необходимо отметить, что анализ многокомпонентных фазовых диаграмм затрудняется отсутствием доступных литературных данных для систем, содержащих 4 и более компонентов в рассматриваемом диапазоне температур и концентраций. Решением данной проблемы может являться расчет необходимых фазовых диаграмм с помощью специализированного программного обеспечения.

На основании полученных данных анализа фазовых диаграмм были выбраны следующие сочетания элементов для приготовления каталитических систем и последующего синтеза нитевидных кристаллов SiC – Fe/Mn, Ni/Mn, Fe/Cu, Ni/Cu.

2. 3. Приготовление каталитических систем, синтез НК SiC, оптимизация реакционных условий. Исследование структуры полученных катализаторов и НК SiC.

2.1. Приготовление каталитических систем, исследование структуры катализаторов.

В рамках решения данной задачи с использованием данных, полученных в ходе анализа фазовых диаграмм, были синтезированы различные каталитические системы.

Методами пропитки и соосаждения были получены биметаллические катализаторы, содержащие Fe и Mn, а также Ni и Mn в отношении 1:1 и 7:3. Общее содержание металла составило от 8 до 10% (вес.). В качестве носителя были использованы силикагель с $S_{уд}=150-200 \text{ м}^2/\text{г}$ и газовая сажа с $S_{уд}=280-300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Были также получены каталитические системы, представляющие собой металлы, напыленные на поверхность кремниевых пластин, ориентированных в направлении (110). С использованием методов термического и магнетронного напыления были синтезированы как моно- (Ni, Fe), так и биметаллические системы (Ni/Mn, Ni/Mo, Ni/Cu, Fe/Mn). Было получено два типа каталитических систем – с присутствующим на поверхности слоем диоксида кремния

и без него. В последнем случае слой SiO_2 был удален травлением аргоновой плазмой (давление $\text{Ar} - 2 \times 10^{-5}$ мбар, энергия – 4 кВ, время обработки – от 10 до 30 минут). Толщина слоя напыленного металла составила 50-100 Å, при этом соотношение металлов в двухкомпонентных катализаторах составило 1:1, 1:2 и 2:1. Толщину напыляемого металлического слоя контролировали посредством метода РФЭС по уменьшению сигнала $\text{Si}2p$ от кремниевой подложки.

Совместно с Институтом физики полупроводников СО РАН были получены системы, представляющие собой металл (Ni), термически напыленный на поверхность кремниевой пластины через полимерную маску с отверстиями определенного размера (от 1 до 10 мкм). Шаблон, использованный для напыления, представлен на рис. 2. По данным СЭМ, металлическая пленка, полученная термическим напылением Ni на поверхность кремниевой пластины без использования полимерной «маски» является сплошной и гладкой, без образования дефектов и «островков» (рис. 3А).

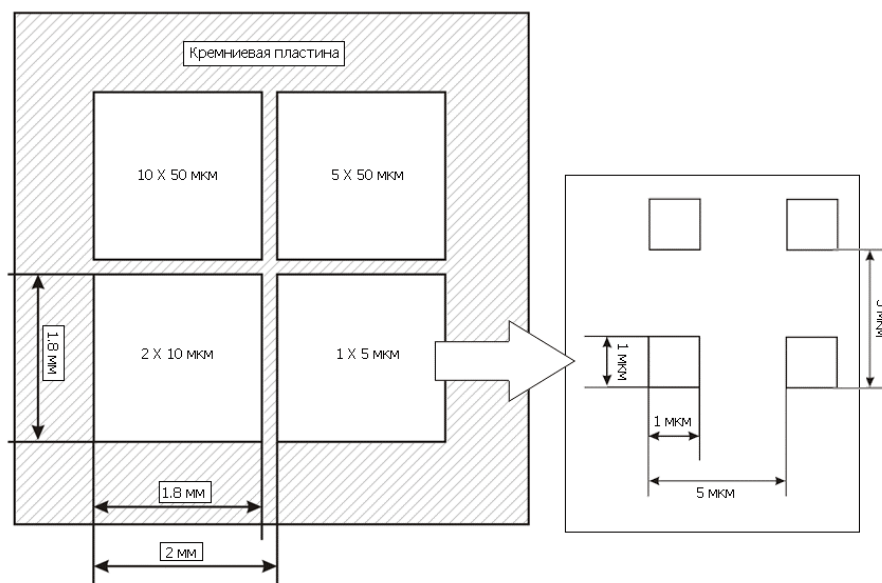


Рис. 2. Шаблон полимерной маски, использованный для напыления металлической пленки (Ni) с определенной конфигурацией.

Нами было проведено исследование процесса плавления металлической пленки (Ni) на поверхности кремниевой пластины в атмосфере водорода в интервале температур 1000-1250°C. Согласно данным фазовой диаграммы Ni-Si [1], плавление металлического никеля при насыщении его кремнием должно происходить при температуре 960-1000 °C. Образование такой первичной жидкоподобной частицы должно понижать диффузионные ограничения для насыщения металла углеродом и кремнием и последующего зародышеобразования SiC на поверхности металлического катализатора. Наиболее характерные изображения частиц, полученных в результате плавления металлической пленки различной толщины, нанесенной на поверхность монокристаллического кремния, приведены на рис. 3В. Можно заметить, что частицы обладают достаточно узким распределением по размеру, при этом характерный размер частиц составляет 80-100 нм. В случае проведения плавления при пониженной температуре и кратковременном (10-20 секунд) импульсе диметилдихлорсилана происходит образование частиц, имеющих форму, близкую в октаэдру (рис. 3С-Д). Мы связываем образование таких частиц с насыщением и плавлением поверхностного слоя металлической пленки. Из анализа изображений, полученных методом СЭМ, видно, что такие частицы имеют более яркое и плотное «ядро», вокруг которого располагаются менее плотные области, образующие частицу с 8-ю гранями. В настоящий момент детальная природа образования таких частиц не прояснена, в будущем планируется проведение работ по более точному выяснению причины образования частиц с такой структурой, их состава и т.п.

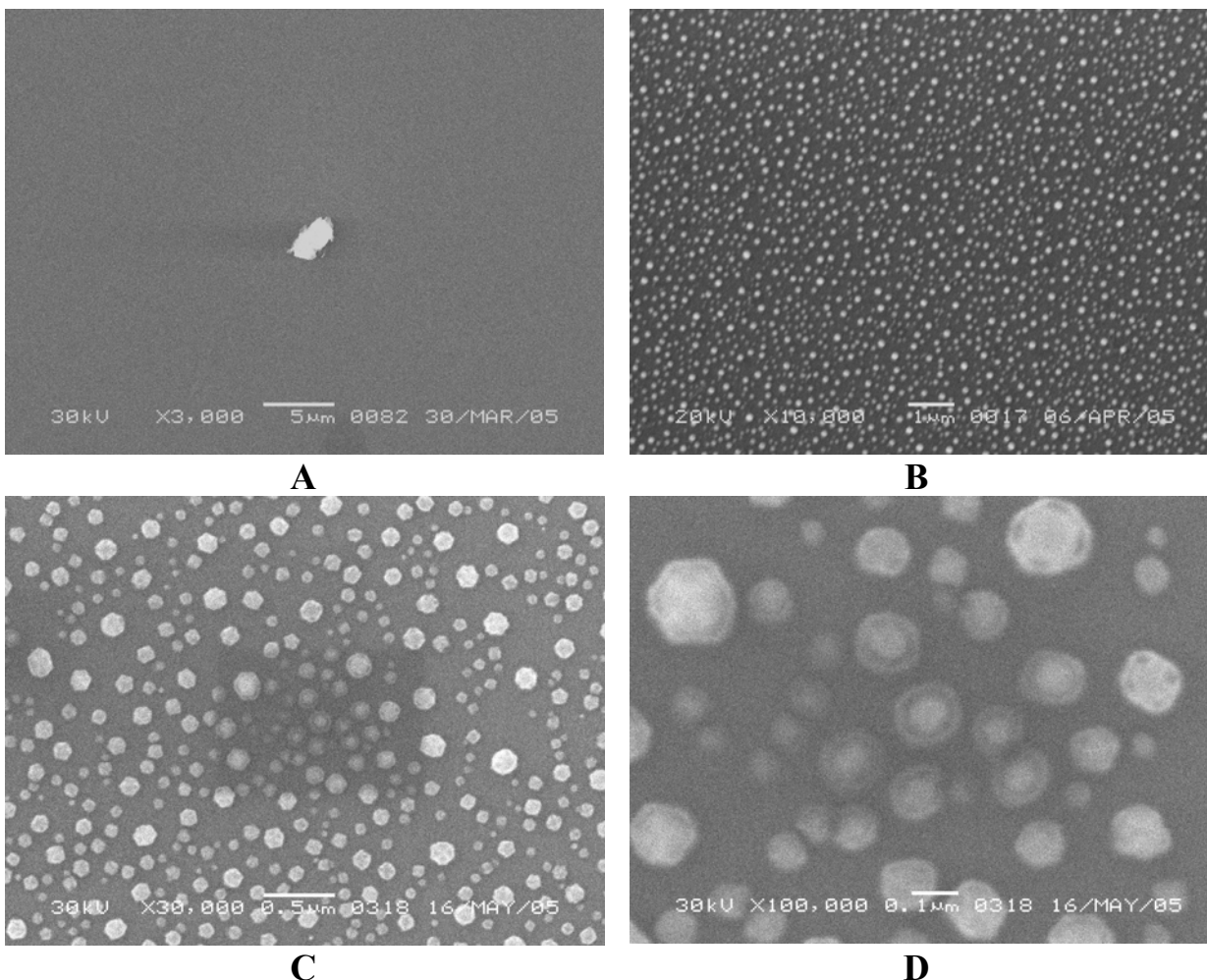


Рис 3. Пленка металлического Ni на поверхности кремниевой пластины (100), толщина пленки 80Å. А – пленка Ni после нанесения, В – пленка Ni после прогрева в течение 15 минут при 1200 °С в атмосфере H₂, С, D – октаэдрические частицы на поверхности пластины Si, полученные после кратковременного импульса SiCl₂(CH₃)₂ при 1000 °С.

2.2. Синтез с использованием полученных катализаторов. Исследование полученных депозитов.

Полученные катализаторы были использованы для синтеза НККК в следующих условиях – в качестве рабочей атмосферы был использован H₂, в качестве газа-носителя для паров кремнийорганических соединений – Ar или He, в качестве источников кремния и углерода – трихлорметилсилан (SiCl₃CH₃), дихлордиметилсилан (SiCl₂(CH₃)₂) и «SiO-генератор». Последний представляет собой смесь диоксида кремния и газовой сажи в отношении 1:2. спрессованных при высоком давлении с использованием в качестве связующего изопропилового спирта. Эксперименты производили в температурном диапазоне 1000-1200 °С в трубчатой печи, температуру контролировали при помощи регулятора ПРОТЕРМ 100 и Pt/Pt-Rh термопары.

Дисперсные катализаторы.

Наиболее низкая температура, при которой на катализаторах Fe/Mn и Ni/Mn успешно происходит рост НК SiC, составила 1080-1100 °С. Выяснено, что морфология получаемых кристаллов в значительной степени зависит от концентрации кремнийорганических соединений в газовой фазе. При понижении последней морфология изменяется в сторону образования

прямых кристаллов с малым количеством дефектов, что, по-видимому, связано с понижением осевой скорости роста и «залечиванием» образующихся дефектов в ходе роста нитевидного кристалла. Наиболее характерный вид полученных кристаллов приведен на рис. 4.

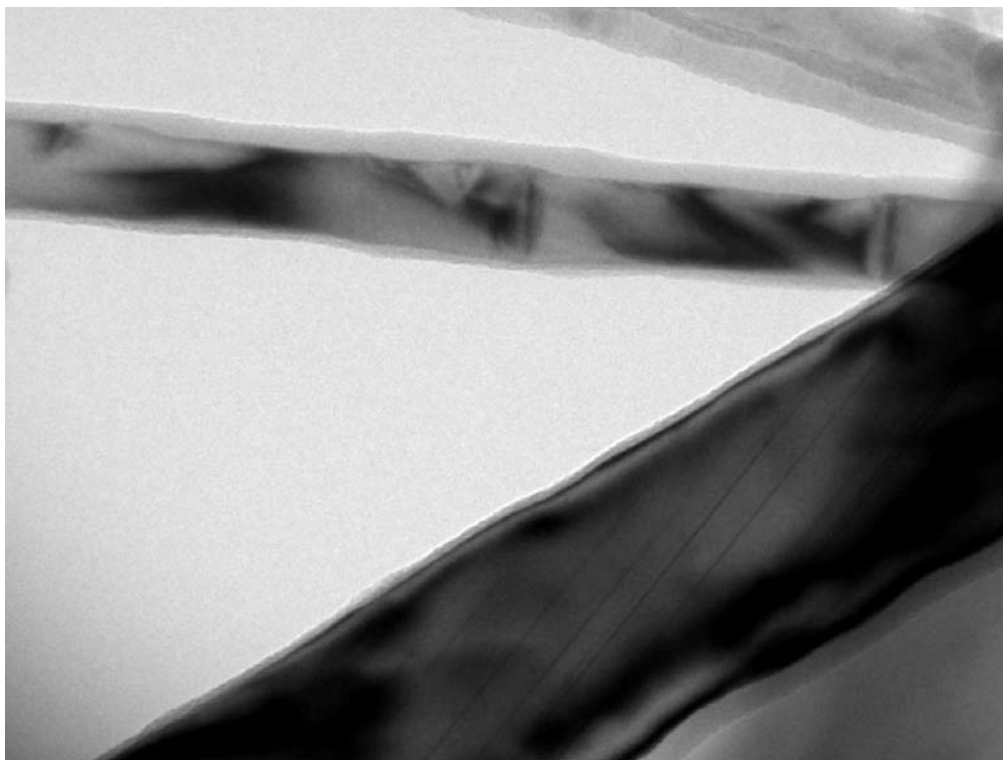


Рис. 4. ПЭМ-изображение (увеличение 50000 раз) НК SiC, полученных в атмосфере H_2 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием $SiCl_3CH_3$ в качестве источника Si и C.

Процедура выделения НК SiC при использовании в качестве носителя газовой сажи состоит из окисления носителя кислородом воздуха при $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов, удаления металла обработкой соляной кислотой и последующего отмывания дистиллированной водой и фильтрования.

Массивные катализаторы.

Массивные катализаторы были испытаны в условиях, аналогичных дисперсным. С использованием синтезированных каталитических систем получены результаты по синтезу НККК с использованием различных предшественников ($(SiCl_3CH_3)$, $(SiCl_2(CH_3)_2)$, «SiO-генераторы»). Исследование полученных образцов при помощи СЭМ показало, что они представляют собой массивы спутанных кристаллов карбида кремния, с толщиной 30-50 нм и длиной до нескольких микрон.

Выяснено, что природа источника кремния и углерода и состав катализатор влияет на морфологию получаемых кристаллов. Понижение концентрации кремний- и углеродсодержащих компонентов в газовой фазе, как и в случае дисперсных каталитических систем, приводит к образованию прямых и относительно малодефектных нитевидных кристаллов. Понижение концентрации «предшественников» в газовой фазе может быть произведено различными способами – повышением отношения скорости пропускания основного газа (H_2) к скорости насыщения газа-носителя парами кремнийорганических соединений, понижением температуры жидких Силанов (в экспериментах использовали охлаждение до $-25\text{ }^\circ\text{C}$) и, как следствие, понижением парциального давления паров силана, а также использованием в качестве источника Si и C в газовой фазе «SiO-генератора», дающего относительно низкую скорость выделения SiO и CO при температурах $1050\text{-}1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Состав катализатора и время проведения синтеза также влияют на морфологию и структуру получаемых нитевидных кристаллов. Наиболее совершенные нитевидные кристаллы – с высоким отношением длина/диаметр и отсутствием посторонних аморфных форм депозитов получены с использованием в качестве катализатора чистого металла (Ni) либо композиции состава Ni/Mn, Fe/Mn в отношении 1:1, 2:1 (рис. 5А). Введение в состав катализатора добавок Си приводит к образованию «осьминогих» частиц. Характерный вид таких отложений показан на рис. 5В. Причиной образования подобных изогнутых структур может являться отклонение состава НК от стехиометрического за счет обогащения растущих кристаллов кремнием или углеродом. В настоящее время проводятся исследования элементного состава полученных депозитов с целью получения дополнительной информации о причинах образования подобных структур.

В ряде случаев было отмечено множественное зародышеобразование на поверхности одной каталитической частицы, при этом количество кристаллов, растущих на поверхности одного каталитического центра – от 4 до 8 (рис. 5С-Д). Необходимо отметить, что подобные случаи ранее не были описаны в литературе и нами наблюдаются впервые.

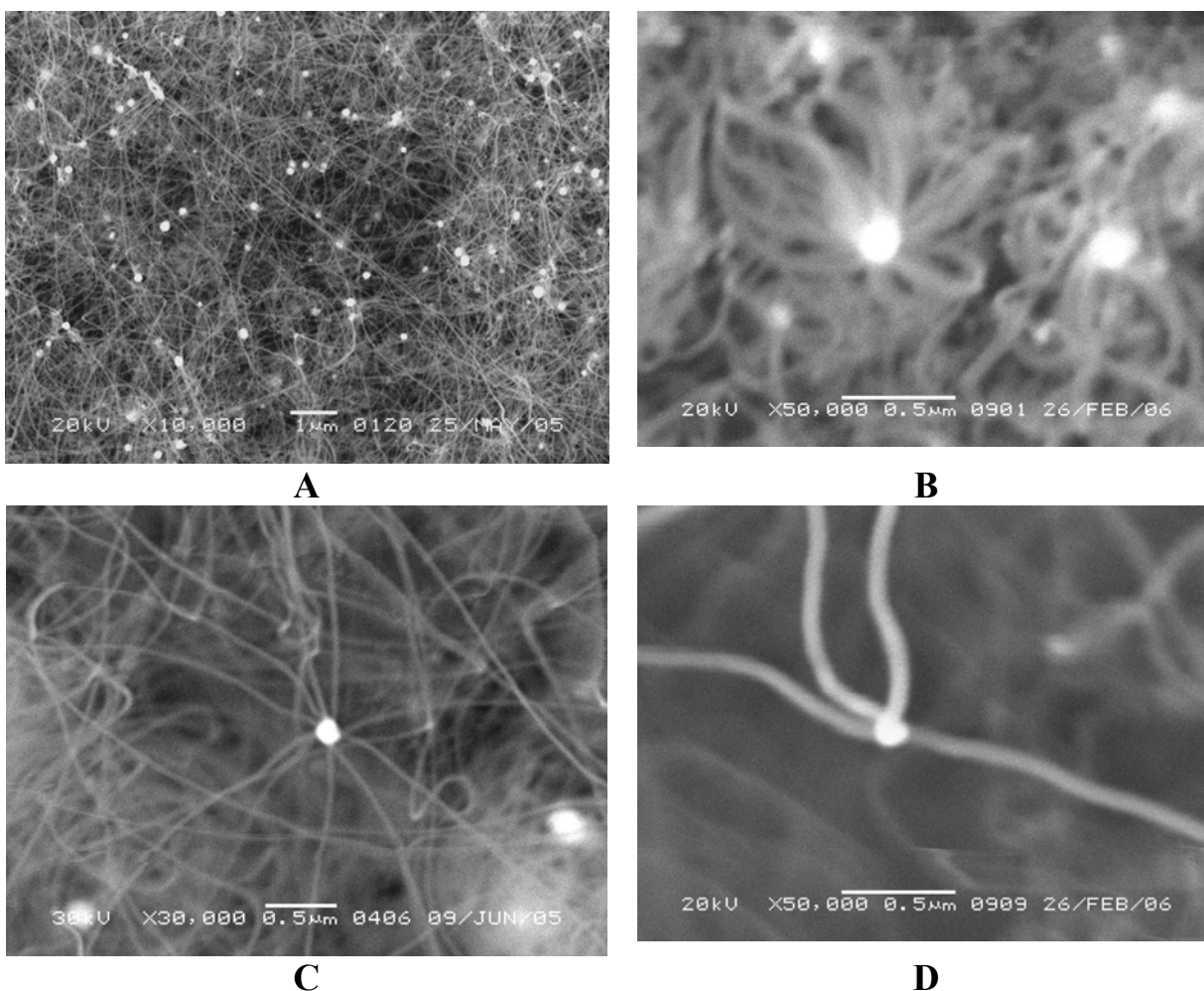
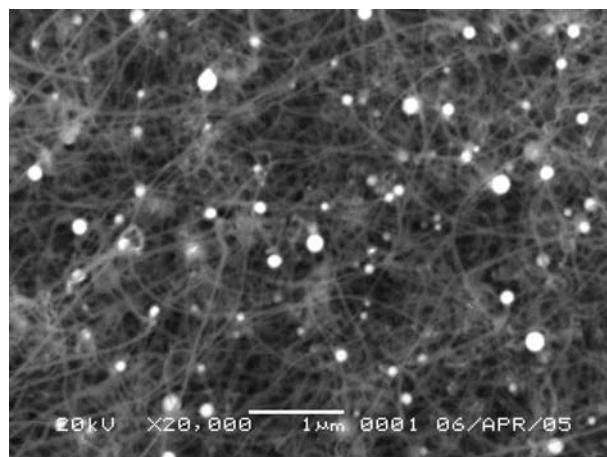
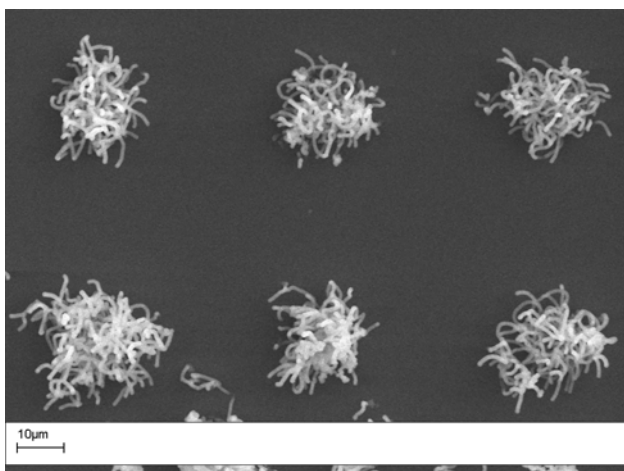


Рис 5. НК SiC, полученные в различных условиях. А – «SiO-генератор», 1100 °С, пленка Ni толщиной 80 Å, В – $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$, Fe/Cu (1:1) катализатор, 1050 °С, С, D – примеры множественного зародышеобразования НК SiC на поверхности металлических частиц (1050-1100°С, Ni катализатор, $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$).

Множественное зародышеобразование возможно в том случае, когда концентрация углерода и кремния в металлической частице достаточна для образования нескольких зародышей с размером больше критического. В настоящее время явление множественного зародышеобразования кристаллов карбида кремния исследуется дополнительно с привлечением

сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также элементного микроанализа. Теоретические аспекты процесса зародышеобразования карбида кремния на поверхности металла были также рассмотрены в рамках молодежного проекта, подробнее данный вопрос будет освещен ниже.

Слой диоксида кремния между кремниевой пластиной и слоем нанесенного металла влияет на работу адгезии металлических частиц к кремнию. В случае наличия дополнительного слоя SiO_2 металлические частицы слабее закрепляются на поверхности подложки, в результате чего может происходить их отрыв от поверхности в результате роста нитевидного кристалла. В случае непосредственного контакта металла с подложкой между ними происходит сильное взаимодействие, в результате чего рост нитевидного кристалла происходит «снизу вверх», при этом металлическая частица находится в непосредственном контакте с подложкой. На рис. 6А приведено электронно-микроскопическое изображение НК SiC, полученных при использовании в качестве катализатора пленки Ni толщиной $\sim 80\text{Å}$, напыленной через полимерную маску на поверхность очищенного Si (100). На рис. 6В приведено изображение НК SiC, полученных в аналогичных условиях при использовании в качестве катализатора пленки Ni толщиной $\sim 80\text{Å}$, напыленной на поверхность Si (100) с присутствующим природным слоем SiO_2 . Можно заметить, что в первом случае рост происходит на тех участках кремниевой пластины, на которые был нанесен металл, при этом металлические частицы на концах НК не видны. Во втором случае рост происходит также с участием металла, однако металлические частицы находятся на концах нитевидных кристаллов.



A

B

Рис. 6. НК SiC, полученные в аналогичных условиях ($1150\text{ }^\circ\text{C}$, Ni катализатор (80 Å), SiCl_3CH_3). А – в системе с отсутствующим слоем SiO_2 между подложкой и металлом, В – в системе с присутствующим природным слоем SiO_2 между подложкой и металлом.

Данное явление может иметь важное значение для последующего использования полученных массивов нитевидных кристаллов в качестве эмиттеров электронов и других приложениях, в которых важен надежный электрический контакт между полученными депозитами и подложкой.

4. Исследование начальной стадии роста НККК (зародышеобразования) с использованием просвечивающей микроскопии высокого разрешения и методов молекулярного моделирования (DFT, PM3).

В рамках решения данной задачи задачи было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия металла (Ni) с кластером карбида кремния. Были применены неэмпирические (*ab initio*) и полуэмпирические (PM3) методы моделирования с использованием пакетов программного обеспечения Gaussian98 и HyperChem 7.5. Полученные данные показывают, что в ходе взаимодействия двухслойного зародыша карбида кремния с

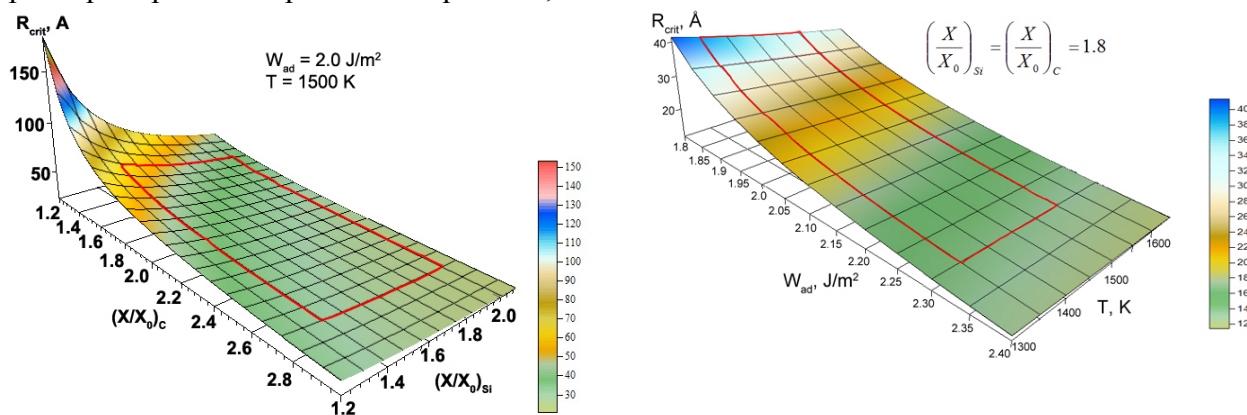
поверхностью металла сильному изменению подвергается только слой SiC, прилегающий к поверхности металла, второй слой остается практически неизменным. Полученные данные совместно с данными ПЭМ высокого разрешения обусловили выбор модели зародыша карбида кремния для последующего термодинамического расчета в виде плоской гексагональной частицы SiC на поверхности металла.

Термодинамический расчет стадии зародышеобразования позволил получить базовое уравнение (1), описывающее зависимость критического размера зародыша SiC на поверхности металла от различных реакционных параметров, таких, как работа адгезии SiC к металлу, пересыщение металлической частицы углеродом и кремнием, температура и др.

$$r_{crit}^{SiC} = \frac{2\Delta H_{Si-C} - \Delta H_{C-H} - \Delta H_{Si-H}}{4r_{C-C}N_A} \left[\frac{h}{V_{molar}} \left\{ -RT \ln \left[\left(\frac{x}{x_0} \right)_C \left(\frac{x}{x_0} \right)_{Si} \right] + \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} x_i x_j \right\} + (2\sigma_{SiC} - W_{ad}) \right]^{-1} \quad (1)$$

где ΔH_{C-C} , ΔH_{Si-C} , ΔH_{C-H} , ΔH_{Si-H} – энтальпии образования соответствующих связей, r_{C-C} – расстояние между двумя близлежащими атомами углерода или кремния в решетке SiC, N_A – постоянная Авогадро, V_M – молярный объем SiC, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, h и r – высота и радиус зародыша, x и x_0 реальное и равновесное содержание углерода или кремния в металлической частице, соответственно, $(x/x_0)_C$ и $(x/x_0)_{Si}$ – степени пересыщения углеродом или кремнием, соответственно, σ_{SiC} – поверхностная энергия взаимодействия металл-SiC, W_{ad} – работа адгезии металла к SiC (уравнение 3), λ_{ij} – энергия обмена i и j компонент раствора (в рамках теории псевдорегулярных растворов [2]), x_i – мольная доля соответствующего компонента в смеси (растворе, расплаве).

В силу взаимной перекрестной зависимости реакционных параметров, использованных в уравнении, возможно определить диапазон возможных значений критического размера зародыша карбида кремния в соответствии с условиями проведения синтеза НККК. Для использованных экспериментальных условий диапазон возможных значений критического размера зародыша приведен на рис. 8А, В.



А

В

Рис.8. А – зависимость критического радиуса зародыша SiC от величины пересыщения металла C и Si при фиксированной работе адгезии и температуре, В - зависимость критического радиуса зародыша SiC от работы адгезии и температуры при фиксированных пересыщениях металла C и Si. Отмечены интервал наиболее вероятных значений критического размера зародыша.

Полученные расчетные данные хорошо согласуются с имеющимися данными ПЭМ высокого разрешения – так, расчетная величина для критического размера зародыша составляет 30-40Å, наблюдаемая экспериментально – 35-37 Å [3].

Полученное уравнение может быть использовано для предсказания возможности роста НККК в заданных реакционных условиях, для определения наиболее вероятного размера образующего кристалла, а также для возможности предсказания множественного зародышеобразования в определенных реакционных условиях.

5. Исследование автоэмиссионных свойств полученных пленок на основе ориентированных НККК с целью определения возможности их дальнейшего использования в качестве холодных эмиттеров электронов.

Для полученных массивов SiC на кремниевых подложках были исследованы автоэмиссионные свойства. Измерения проводились в камере при давлениях $\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} Торр. Принципиальная схема установки для автоэмиссионных исследований приведена на рис 9. Расстояние анод-катод для различных образцов варьировалось в пределах 200-500 мкм, прикладываемое напряжение изменялось в диапазоне 100 – 1500 В.

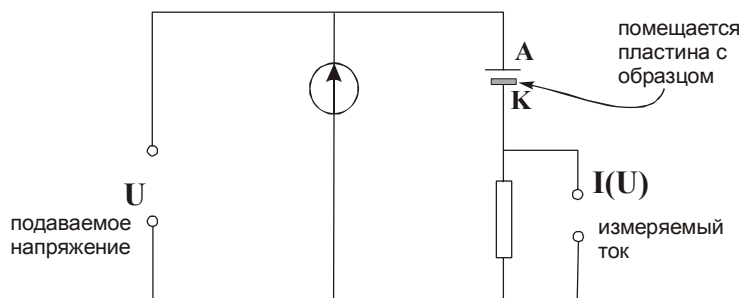
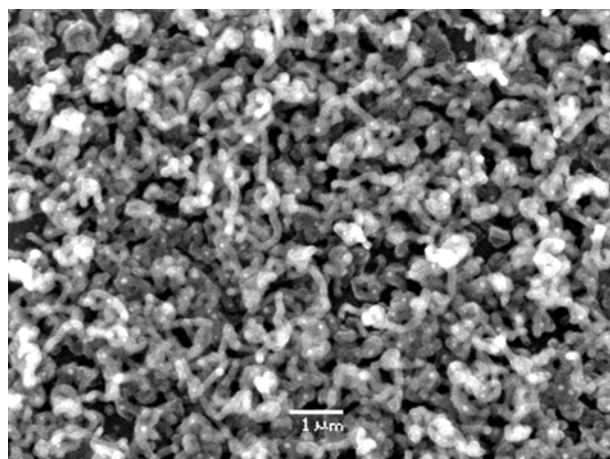
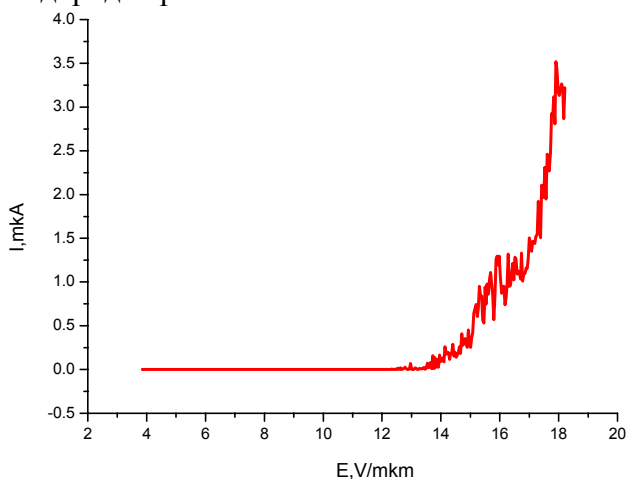


Рисунок 9. Принципиальная схема установки для исследования автоэмиссионных свойств углеродных покрытий.

Типичная вольт-амперная характеристика (зависимость эмиссионного тока (I) от прикладываемого напряжения (U)) для массива вискероов SiC представлена на рис. 10А. На рис. 10В приведено изображение соответствующего массива НК SiC, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии. Приведенные НК SiC были синтезированы с использованием бикомпонентного Ni/Mn (1:1) катализатора разложением SiCl_3CH_3 в атмосфере водорода при 1000°C .



A

B

Рис. 10. А – Вольт-амперная характеристика, полученная для массива НК SiC, В – массив НК SiC, полученный при 1000°C на Ni/Mn (1:1) катализаторе разложением SiCl_3CH_3 .

В настоящее время работа по исследованию автоэмиссионных свойств массивов НК SiC продолжается, имеющиеся данные подтверждают перспективность выбранного направления исследований и возможность использования НК SiC в качестве эмиттеров для применения в агрессивных средах и/или при повышенных температурах.

В настоящий момент проводятся также работы по получению ориентированных массивов НК SiC на различных подложках с ориентацией электрическим полем на специально созданной вакуумной установке, а также работы

Степень выполнения поставленных в проекте задач.

Задачи, поставленные в проекте, в основном выполнены полностью. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности выбранного направления и необходимости продолжения исследований по данной теме. В настоящий момент работа по заявленной теме поддерживается грантом РФФИ 05-03-32901.

Публикации

1. V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, **I.N. Mazov** "Common features of the formation mechanism of carbon filaments, nanotubes and silicon carbide whiskers on metal catalysts", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 13 (s1) (2005) pp. 1-9.
2. Vladimir Kuznetsov, Anna Usoltseva, and **Илья Mazov**: Carbon Nanotubes' and Silicon Carbide Whiskers' Growth on Metal Catalysts: Common Features of Formation Mechanisms, in *Functional Carbon Nanotubes*, edited by D.L. Carroll, B. Weisman, S. Roth, and A. Rubio (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 858E, Warrendale, PA, 2005), HH3.14.

Готовятся к публикации 2 работы.

Полученные результаты были представлены на следующих конференциях.

1. Термодинамический и квантовохимический анализ процесса зародышеобразования карбида кремния на поверхности металлической частицы, **Мазов И.Н.**, Авдеев В.И., Кузнецов В.Л., XV международная конференция по химической термодинамике, 27 июня – 2 июля 2005 г., Москва, Россия.
2. Низкотемпературные катализаторы синтеза нитевидных кристаллов (вискеров) карбида кремния, **Мазов И.Н.**, Кузнецов В.Л., 2-я Международная Школа-конференция по катализу, 25-29 июля 2005 г., Новосибирск-Алтай, Россия.
3. Yu.V. Butenko, V.L. Kuznetsov, A.I. Stadnichenko, I.N. Mazov, S.I. Moseenkov, A.I. Boronin, and S.L. Kosheev, 7th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC'2005, Composition of the surface groups of ND treated by different oxidative reagents, P212.
4. Разработка каталитических систем для получения нанокристаллов карбида кремния, **Мазов И.Н.**, Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», 12-16 декабря, г. Томск.

¹ C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide, *Acta mater.*, 1999, 47, 461-473.

² C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, Wetting and adhesion in metal-silicon carbide systems: the effect of surface polarity of SiC, *Scripta Mater.*, 2000, 42, 203-208.

³ V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, I.N. Mazov "Common features of the formation mechanism of carbon filaments, nanotubes and silicon carbide whiskers on metal catalysts", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 13 (s1) (2005) pp. 1-9.