

Синтез периодической наноструктуры SiC/C

© Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, А.А. Жохов, М.Ю. Максимук, Т.Н. Фурсова,
А.В. Баженов, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: emelch@issp.ac.ru

Методом высокотемпературной термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением диоксида кремния синтезированы высокопористые периодические структуры, представляющие собой трехмерную реплику пустот исходной опаловой решетки. Показано, что основные фазы композита — углерод и карбид кремния. На основании данных рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии сделано предположение о присутствии в композите фрагментов гексагонального алмаза. Измерены фотолюминесценция и спектры оптического отражения композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-02-00460), а также Программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

1. Введение

Вслед за открытием интенсивной видимой люминесценции в пористом кремнии при комнатной температуре [1] начались исследования видимой люминесценции в пористом карбиде кремния [2,3] и нанокристаллах SiC, в нанокompозитах углерод–диоксид кремния [4–10]. В работе [11] была получена трехмерная упорядоченная керамика SiC путем инфильтрации полиметилсилана в SiO₂ опаловую матрицу с последующим пиролизом и удалением диоксида кремния. Среди углеродных наноструктур известны молекулярные сита [12], полученные карбонизацией органических соединений внутри мезопористого диоксида кремния, а также углеродная структура с трехмерной периодичностью на основе опаловой решетки [13].

В настоящей работе исследованы синтез, морфология, структурные и оптические характеристики нанокompозитов SiC/C с решеткой инвертированного опала. Образцы готовили методом высокотемпературной термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением из них диоксида кремния.

2. Экспериментальная часть

Для получения композитов SiC/C в диоксиде кремния использовали опаловую матрицу, представляющую собой трехмерную плотноупакованную систему монодисперсных шарообразных частиц (глобул) диоксида кремния (диаметром 240–280 nm). Глобулы SiO₂ образуют кубическую гранцентрированную решетку. Частицы диоксида кремния получали прямым гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) в спирто-водно-аммиачном растворе [14]. Подробности технологии приготовления опаловых матриц приведены в работе [15]. Для введения углерода

в опал использовали водно-растворимые органические соединения, которыми пропитывали матрицу, далее сушили в условиях, близких к давлению насыщенного пара растворителя. В дальнейшем органические соединения разлагали внутри матрицы до углерода в ходе отжига в инертной атмосфере (Ar) при температурах 673–873 K. Содержание углерода в исследованных образцах составляло ~1.5 wt.%. На следующем этапе проводили отжиг этих образцов при высокой температуре (1770–1870 K) в течение 2–3 h в вакууме. После высокотемпературной обработки образцы имели вид монолита черного цвета. Они были разрезаны на пластины толщиной около 1 mm параллельно исходной грани (111) опала, которые были подвергнуты травлению в водном растворе плавиковой кислоты (40%) в течение 24–120 h при комнатной температуре. После травления образцы промывали в дистиллированной воде и сушили при температуре 400 K. Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре Siemens D-500, излучение CuK_{α1}. Комбинационное рассеяние (КР) измеряли на спектрометре Dilor Microdil в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Изучение микроструктуры полученного композита проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Zeiss Supra 50 VP. Измерение фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при комнатной температуре по стандартной фазочувствительной методике с использованием решеточного монохроматора МДР-2. ФЛ возбуждалась гелий-кадмиевым лазером с длиной волны 325 nm и мощностью накачки 0.5 W/cm². Спектры ФЛ регистрировались с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79.

При измерении спектров отражения использовали галогенную лампу как источник света. ИК-спектры пропускания инвертированного опала были измерены с помощью Фурье-спектрометра IFS-113V при комнатной температуре с использованием ИК-микроскопа.

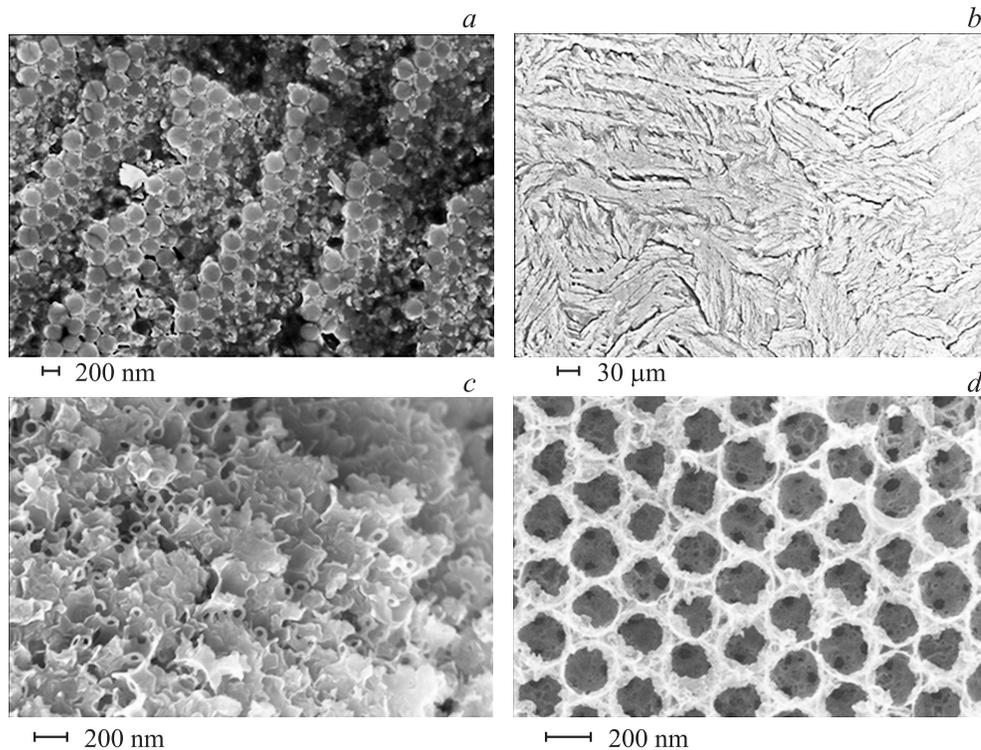


Рис. 1. СЭМ-изображения композита опал-углерод и структур инвертированного опала. *a* — прямой опал, заполненный углеродом, *b* — вид общего среза инвертированного опала SiC/C после травления в растворе HF ($\times 500$), *c* — верхняя поверхность грани (111) композита опал-SiC/C после травления в растворе HF, *d* — срез грани (111) инвертированного опала SiC/C после травления в растворе HF.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического измерения структуры прямого опала SiO₂, инфильтрованного углеродом (*a*), и различных участков инвертированного опала SiC/C, образовавшегося после удаления шаров диоксида кремния при травлении композита SiO₂-SiC/C в растворе фтористоводородной кислоты (*b-d*).

Микроструктура такого образца зависит от расположения участка наблюдения относительно его поверхности. На рис. 1, *b* показан типичный срез инвертированного опала SiC/C после травления в растворе HF при небольшом увеличении ($\times 500$). При высоком разрешении на поверхности (рис. 1, *c*) отсутствует регулярная микроструктура, заметны лишь кольцевые фрагменты вокруг мест соприкосновения шаров диоксида кремния. Такая нерегулярная микроструктура простирается на глубину образца не более 50 μm . Все срезы в глубине образца демонстрируют периодическую структуру, представляющую собой трехмерную реплику пустот исходной опаловой решетки (рис. 1, *d*). Толщина оболочек, оцененная по снимкам СЭМ, составляет от 4 до 10 нм.

На рис. 2 (кривая 1) представлена дифрактограмма поверхности образца, на которой звездочками отмечены дифракционные отражения карбида кремния. Основываясь на результатах предыдущей работы [16], мы

относим SiC к гексагональному политипу с небольшой долей кубической фазы. Профильный анализ широкой дифракционной линии на $2\theta \sim 25.5^\circ$ в образце до отжига показал, что она может быть разложена на две, одна из которых отвечает фазе SiO₂ (кристобалит), вторая относится к нанокристаллическому графиту. Так как остальные дифракционные максимумы не отвечают строго классическому графиту, мы сопоставили их положение с результатами для других политипов углерода. Наиболее близкими оказались рефлексы алмазоподобных фаз. Так, рефлекс (002) лонсдейлита (ICDD 19–268) близок к максимуму дифракционной линии на угле 43.6° , рефлекс (100) близок к плечу линии на угле 41.3° , рефлекс (112) лонсдейлита близок к линии 91.0° , а рефлекс (110) перекрывается с отражением SiC на угле 75.3° . С учетом нанокристаллического характера фаз углерода (на это указывают как полуширина дифракционных линий (около 3°), так и анализ снимков СЭМ) рентгенодифракционные данные не позволяют однозначно идентифицировать фазу лонсдейлита, однако они не противоречат предположению о наличии фрагментов гексагонального алмаза в исследуемой структуре.

Чтобы убрать вклад углерода в дифракционный спектр, мы удалили углерод отжигом образца при температуре 873 К в кислородной атмосфере. На дифрактограмме отожженного образца (рис. 2, кривая 2) остались линии карбида кремния и широкий максимум

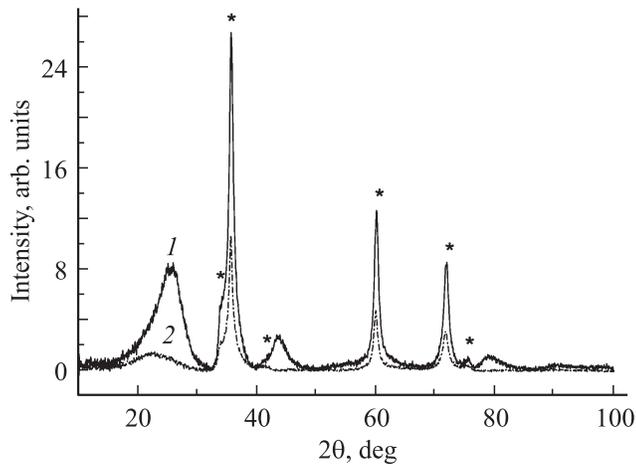


Рис. 2. Дифрактограмма поверхности нанокompозита опал–SiC/C. 1 — исходный образец после высокотемпературной обработки и травления в HF, 2 — образец после удаления углерода.

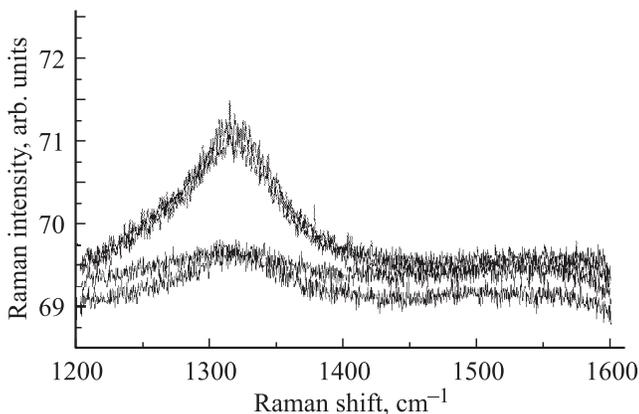


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния нанокompозита SiC/C в четырех разных точках образца.

на $2\theta \sim 22.5^\circ$, совпадающий с линией кристобалита; отражения на $2\theta \sim 43.6$, ~ 79 и $\sim 91^\circ$ исчезли. Таким образом, после удаления углерода из образца в дифракционном спектре остались только отражения SiC и гало от аморфного диоксида кремния с максимумом на $2\theta \sim 22.5^\circ$.

Поскольку широкие линии на дифрактограмме не дают возможности идентифицировать фазу углерода, для этого были использованы методы КР и ИК-спектроскопии. На рис. 3 показан спектр КР образца инвертированного опала SiC/C (в объеме) при возбуждении лазером с длиной волны 632.8 нм. Спектры КР были измерены в диапазоне от 1200 до 1600 cm^{-1} в четырех разных точках. В пределах погрешности, задаваемой шумами, никаких различий между ними мы не обнаружили. Особенности полученного спектра КР, а именно присутствие широкой линии при 1315 cm^{-1} по частоте ниже линии алмаза (1332 cm^{-1}) и отсутствие полосы около 1600 cm^{-1} , могут указывать на наличие в образце

фазы гексагонального алмаза [17,18]. Другое объяснение отсутствия полосы 1600 cm^{-1} — мы видим спектр разупорядоченного алмаза. Тогда полоса 1315 cm^{-1} — это уширенная и сдвинутая линия алмаза 1332 cm^{-1} .

В измеренном ИК-спектре пропускания инвертированного опала (рис. 4) наблюдаются линии поглощения 1593, 1302 и 820 cm^{-1} (показаны на рис. 4 тонкими стрелками). Линия 1593 cm^{-1} свидетельствует о наличии в образце углеродной структуры, подобной графиту. Линия поглощения 820 cm^{-1} указывает на наличие в образце включений SiC. Такая же полоса поглощения наблюдалась в спектрах пропускания образца, состоящего из матрицы SiO_2 с заключенными в ней нанокристаллами SiC [11]. В спектре пропускания максимум линии поглощения указывает частоту поперечного оптического фонона (ТО-фонона). Отметим, что в нашем спектре линия поглощения SiC асимметрична и имеет плечо около 960 cm^{-1} , т.е. вблизи спектрального положения LO-фонона объемного кристалла (970 cm^{-1}). Рассмотренные линии поглощения спектра наблюдаются на фоне монотонно падающего пропускания, что вызвано рассеянием света на микрочастицах образца и поглощением света свободными носителями в графитовой матрице. Если провести базовую линию (штриховая линия на рис. 4), примерно описывающую рассеяние света и поглощение свободными носителями, то в спектре можно выделить еще одну полосу поглощения с центром около 2000 cm^{-1} (жирная стрелка) и полушириной $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$. Возможно, появление этой полосы в спектре инвертированного опала связано с присутствием в образце другой кристаллической модификации углерода — алмаза. Слабая интенсивность и большая полуширина указывают на то, что эта фаза сильно разупорядочена и размеры ее кристаллитов не превышают нескольких нанометров.

Визуальное рассмотрение образца инвертированного опала показывает существование областей со свойства-

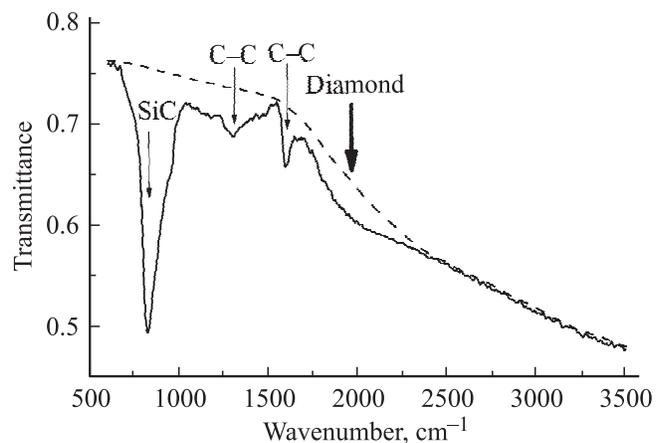


Рис. 4. Спектр пропускания инвертированного опала SiC/C (сплошная линия). Штриховая кривая — базовая линия, примерно описывающая рассеяние света и поглощение свободными носителями.

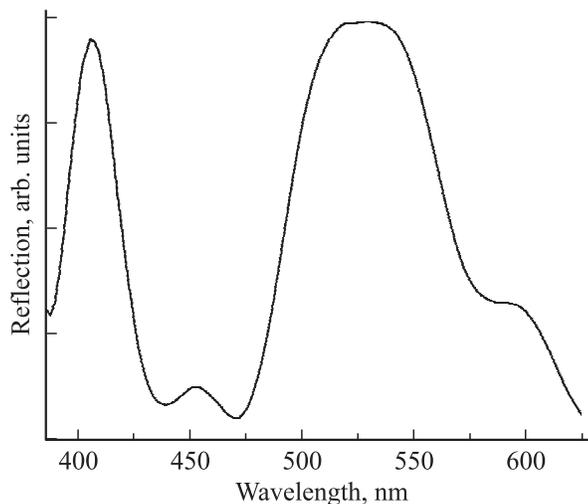


Рис. 5. Спектр отражения одного из срезов образца инвертированного опала SiC/C.

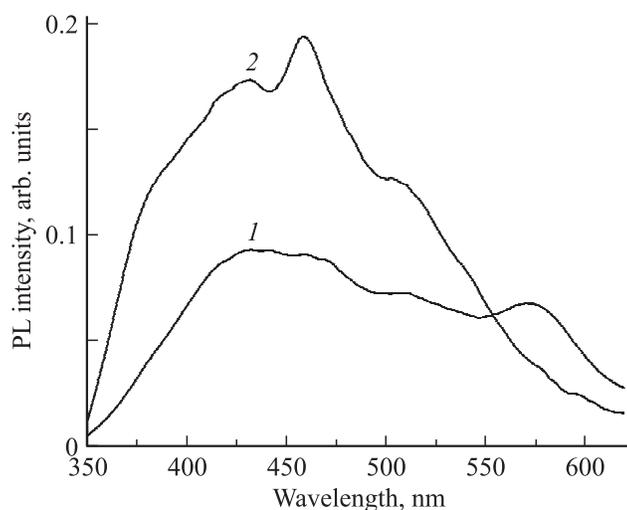


Рис. 6. Спектры ФЛ инвертированного опала SiC/C (1) и композита SiC/SiO₂, оставшегося после удаления углерода из композита (2).

ми фотонного кристалла. На рис. 5 показан спектр отражения одного из срезов образца. Видно наличие двух полос отражения в области 407 и 528 nm. Это указывает на наличие в срезе образца упорядоченных участков с разной ориентацией. Исходные образцы опала, пропитанные углеродом, демонстрировали до высокотемпературного отжига домены с отражением в красной области спектра. В результате сжатия решетки и уменьшения эффективного показателя преломления после удаления диоксида кремния из композита мы наблюдаем сдвиг фотонной запрещенной зоны в коротковолновую область спектра.

На рис. 6 (кривая 1) показан спектр ФЛ инвертированного опала при комнатной температуре, который представляет собой широкую полосу в области

350–650 nm с несколькими неразрешенными максимумами. Источником этой ФЛ могут быть как частицы карбида кремния SiC, так и остаточные частицы SiO₂, которые сохранились после травления в HF. Нельзя исключать и образование центров люминесценции, связанных с наличием углерода в матрице SiO₂ [9]. С целью проверки этого предположения был измерен спектр композита, оставшегося после удаления из него углерода при отжиге в атмосфере кислорода (рис. 6, кривая 2). Видно, что из спектра инвертированного опала SiC/C после удаления углерода исчезла полоса с максимумом при ~570 nm. В остальном спектр подобен исходному спектру до удаления углерода. Таким образом, полосу при ~570 nm можно связать с углеродными кластерами в композите. Согласно данным [19], люминесценция при 570 nm обусловлена присутствием нанокристаллов углерода с sp^3 -связями и ее интенсивность коррелирует с ростом количества этих связей. Эти данные также позволяют сделать предположение о наличии алмазоподобной фазы в композите инвертированного опала SiC/C.

4. Заключение

Методом высокотемпературной термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением диоксида кремния синтезированы нанокомпозиты SiC/C со структурой инвертированного опала. Все срезы в глубине образца демонстрируют периодическую структуру, представляющую собой трехмерную реплику пустот исходной опаловой решетки. На гранях среза видны домены с отражением света в синей и зеленой областях спектра, что указывает на наличие фотонной запрещенной зоны в образцах. Показано, что на поверхности образца отсутствует регулярная микроструктура, заметны лишь кольцевые фрагменты вокруг мест соприкосновения шаров диоксида кремния. Рентгенофазовый анализ позволил однозначно выявить только фазу гексагонального карбида кремния. На основании данных рентгеновской дифракции КР, ИК- и ФЛ-спектроскопии сделано предположение о присутствии в композите кроме графита фрагментов гексагонального алмаза. Полученные в работе наноструктуры демонстрируют упорядоченные нанопористые композиты, которые могут быть перспективным материалом в таких областях, как сенсоры, катализаторы, суперконденсаторы (ионисторы).

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Постновой за помощь в электронно-микроскопических исследованиях.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] J.S. Shor, I. Grimberg, B. Weiss, A.D. Kurtz. Appl. Phys. Lett. **62**, 2836 (1993).
- [3] A.O. Konstantinov, C.I. Harris, E. Janzen. Appl. Phys. Lett. **65**, 2699 (1994).

- [4] S. Hayashi, M. Kataoka, K. Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L 274 (1993).
- [5] S.-Y. Seo, K.-S. Cho, J.H. Shin. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 717 (2004).
- [6] Y.H. Yu, S.P. Wong, I.H. Wilson. *Phys. Status Solidi A* **168**, 531 (1998).
- [7] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu, H.Z. Wang, U.Q. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1838 (1998).
- [8] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu, G.Q. Yang. *Mater. Lett.* **38**, 321 (1999).
- [9] А.В. Васин, В.И. Кушниренко, В.С. Лысенко, А.Н. Назаров, Y. Ishikawa, J. Salonen. *Письма в ЖТФ* **35**, 12, 45 (2009).
- [10] G. Li, L.W. Burggraf, J.R. Shoemaker, D. Eastwood, A.E. Stiegman. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3373 (2000).
- [11] Wang Hao, Li Xiaodong, Yu Fu-cheng, Kim Dong-pyo. *Sci. China. Ser. E: Technol. Sci.* **49**, 1 (2006).
- [12] R. Ryoo, S.H. Joo, Sh. Jun. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7743 (1999).
- [13] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. *Science* **282**, 897 (1998).
- [14] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [15] И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, А.А. Прибылов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, И.А. Карпов, Г.А. Емельченко. *Коллоид. журн.* **68**, 20 (2006).
- [16] А.А. Жохов, В.М. Масалов, Д.В. Матвеев, М.Ю. Максимук, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов, С.З. Шмурак, А.П. Киселев, А.В. Баженов, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **51**, 1626 (2009).
- [17] K.E. Spear, A.W. Phelps, W.B. White. *J. Mater. Res.* **5**, 2277 (1990).
- [18] B. Wu, J. Xu. *Phys. Rev. B* **57**, 13 355 (1998).
- [19] В.А. Караванский, Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 204 (2001).