

Синтез наночастиц карбида кремния методом лазерного пиролиза смеси моносилана и ацетилена

© И.А. Ершов, Л.Д. Исхакова, В.И. Красовский, Ф.О. Милович, С.И. Расмагин[†], В.И. Пустовой

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

[†] E-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 июня 2020 г.

В окончательной редакции 14 июля 2020 г.

Принята к публикации 14 июля 2020 г.

Определены условия лазерно-стимулированной реакции синтеза наночастиц карбида кремния и проведена их характеристика. Реакция лазерного синтеза частиц SiC в газовой фазе наблюдалась при соотношении потоков SiH₄/C₂H₂ в интервале 1.6–3.2. Температура в области зоны реакции составила ~ 1400–1500°С. Получены наночастицы карбида кремния диаметром ~ 6 нм и исследован их состав.

Ключевые слова: наночастицы карбида кремния, спиновое состояние, лазерный пиролиз, синтез наночастиц.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50094.9476

1. Введение

Уникальные свойства SiC, такие как высокая теплопроводность, высокое напряжение пробоя и широкая запрещенная зона позволяют считать его одним из самых выдающихся материалов для электронных устройств высокой мощности и высоких температур [1]. Вместе с уникальными оптическими свойствами, прозрачностью в видимом и инфракрасном диапазонах SiC также считается перспективной платформой для нанофотоники [2].

Для синтеза монокристаллического карбида кремния используются методы роста кристаллов из жидкой фазы [3] и метод сублимационного (эпитаксиального) роста [4]. Для синтеза мелкодисперсных порошков, в том числе наночастиц, используются сублимационные методы [5], метод плазменного высокотемпературного синтеза [6,7], жидкофазный синтез с применением методов коллоидной химии [8], лазерное стимулирование газофазной реакции [9].

Предложенный в работе [9] в 1981 г. лазерно-индуцированный пиролиз газообразных прекурсоров, с инициацией реакции синтеза излучением CO₂-лазера в реакторе непрерывного действия, оказался очень перспективным. Лазерный пиролиз является „чистым“ процессом, так как наночастицы, полученные таким методом, свободны от ненужных примесей. Изменяя такие параметры реакции, как мощность излучения, состав и скорости потоков газов при реакции, давление в камере, можно получать наночастицы с заданными размерами, кристаллическостью и состоянием поверхности, также возможно получение допированных наночастиц путем введения дополнительных газов в область реакции. Метод позволяет получить наночастицы сферической формы, небольшого размера с очень узким распределением по размерам, обладающие слабой агломерацией, и используется для производства нанопорошков кремния, карбида и нитрида кремния в промышленных масштабах [10,11].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию дефектов в наночастицах SiC как потенциальной платформы для квантовых спиновых систем. Наличие слабой спин-орбитальной связи в наночастицах SiC является условием длительного времени релаксации спина [12], в том числе при комнатной температуре [13,14], подобно центрам окраски в алмазе [15,16]. Различные дефекты проявляют фотолюминесценцию в диапазоне от видимого до инфракрасного, что делает возможным оптическое и даже электрическое обнаружение спиновых состояний [17–19] путем применения *p*- и *n*-допирования [20]. Существование около 250 известных политипов и разнообразие дефектных спинов способствуют проектированию спиновых и оптоэлектронных свойств дефектных состояний для различных применений [21]. В работе [22] был продемонстрирован источник одиночных фотонов. В работе [23] использовался SiC высокой чистоты для демонстрации обнаружения спина одиночной кремниевой вакансии в 4H-SiC.

Цель работы заключалась в определении условий синтеза наночастиц карбида кремния с определением размера и состава, которые в дальнейшем будут использованы как основа для изучения однофотонной люминесценции и изучения спиновых состояний. Впервые методом лазерного пиролиза смеси моносилана и ацетилена синтезированы монодисперсные наночастицы SiC с оборванными углеродными связями.

2. Экспериментальная часть

2.1. Механизм лазерного пиролиза

Для инициации реакции синтеза наноразмерного карбида кремния используется линия 10P(20) CO₂-лазера с длиной волны $\lambda = 10.591$ нм. Для управления параметрами синтезированного порошка необходимо понимание механизма синтеза, колебательного возбуждения

многоатомной молекулы интенсивным ИК-излучением CO₂-лазера. В литературе рассматривались возможные механизмы возбуждения.

Первым рассмотренным механизмом было линейное поглощение [24]. Энергия химической активации составляет, как правило, ~ 3 эВ, а энергия инфракрасного фотона для длины волны CO₂-лазера около 10.6 мкм составляет ~ 0.1 эВ соответственно, для активации молекулы требуется около 30 фотонов. К примеру, для разрыва связи Si–H требуется около 76 ккал или 28 фотонов с длиной волны 10.6 нм [25]. В случае, когда линейное поглощение неэффективно, должен быть рассмотрен нелинейный механизм молекулярного ИК-возбуждения. Вторым рассмотренным механизмом было многофотонное поглощение без столкновений для CF₂HCl [26], SF₆ [26,27] и CH₃PH₃ [28]. Третьим механизмом, рассмотренным для SiH₄ [29], было многофотонное поглощение с передачей энергии через столкновения.

Четвертый рассмотренный механизм лазерного пиролиза — колебательное возбуждение многоатомных молекул ИК-излучением CO₂-лазера — рассматривался в [30,31]. В работе [32] было показано, что ключевым параметром для многофотонного возбуждения и диссоциации молекулы является среднее число фотонов на молекулу, что обусловлено быстрым ростом плотности колебательных состояний с энергией из-за перестановок и комбинации колебательных мод. Для количественного описания колебательного квазиконтинуума была рассчитана плотность колебательных состояний.

В процессе лазерного пиролиза реактивы нагреваются и разлагаются излучением ИК-лазера, вызывая зарождение кластеров и их быстрый рост. Этот процесс по своей природе является чистым, потому что гомогенное зарождение ядер происходит в хорошо определенной реакционной зоне без взаимодействия со стенками камеры. Небольшой объем реакционной зоны и возможность обеспечения высокого градиента температур позволяют управлять скоростью зарождения и роста частиц. Физические и химические свойства частиц можно контролировать путем изменения состава реагентов и параметров синтеза (мощность лазера, давление, размер зоны реакции и т.д.). Средний размер частиц может регулироваться от 10 до 100 нм. Синтезированные наночастицы имеют сферическую форму, их распределение по размерам является практически моодисперсным и ограничивается агломерацией [33,34].

2.2. Экспериментальная установка для лазерного пиролиза

Схема экспериментальной установки, применявшейся в данной работе, представлена на рис. 1. Излучение CO₂-лазера с длиной волны 10.6 мкм с помощью линзы из NaCl с фокусным расстоянием 160 мм фокусировалось в области конца капилляра и вводилось в реактор таким образом, чтобы исключить возможность контакта излучения с его стенками. Это позволило избежать

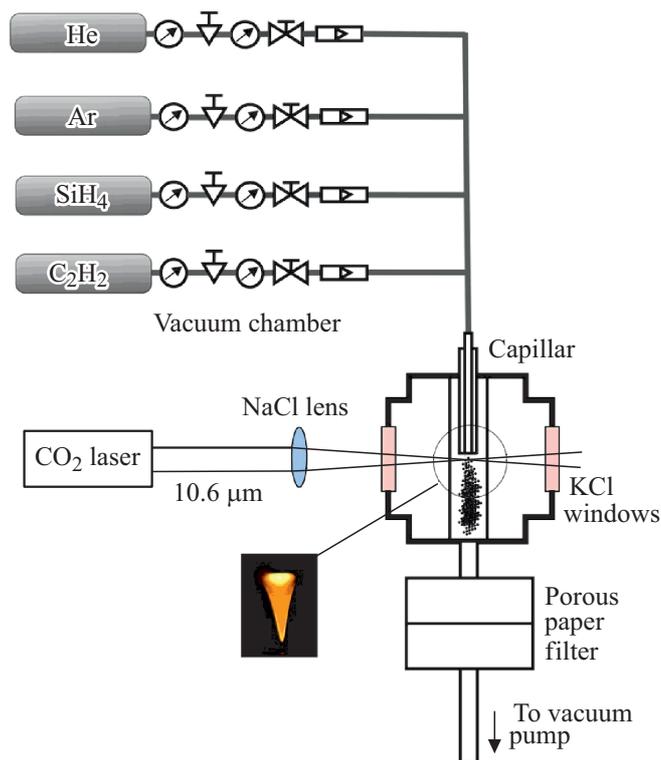
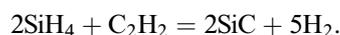


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для лазерного пиролиза.

влияния на поглощение лазерного излучения газом таких эффектов, как нагрев газа от стенок реактора, поглощающих излучение; поглощение квантов излучения адсорбированными на стенках молекулами SiH₄ и продуктами реакции. Мощность излучения измерялась измерителем мощности ИМО–2Н. Плотность мощности излучения в области фокальной перетяжки составляла от 1 до 5 кВт/см². Давление в реакторе поддерживалось на уровне порядка $P_0 = 600$ Торр.

Для определения минимального давления SiH₄, при котором начинается реакция при заданной мощности излучения, проводился напуск SiH₄ со скоростью 10 Торр/мин в присутствии лазерного излучения. Начало реакции контролировалось визуально по возникновению свечения вблизи конца капилляра. В момент начала реакции пиролиза в реакторе наблюдался скачок давления ~ 10%. Контроль давления в кювете производился деформационным газоразрядным вакуумметром ВДГ-1.

Наночастицы карбида кремния формировались в результате химической реакции, инициированной излучением CO₂-лазера:



В качестве буферного газа использовался аргон. Температура в зоне реакции, измеренная с помощью высокотемпературного пирометра, составляла 1400–1500°С. Сбор полученного порошка осуществлялся в блоке со сменными пористыми бумажными фильтрующими

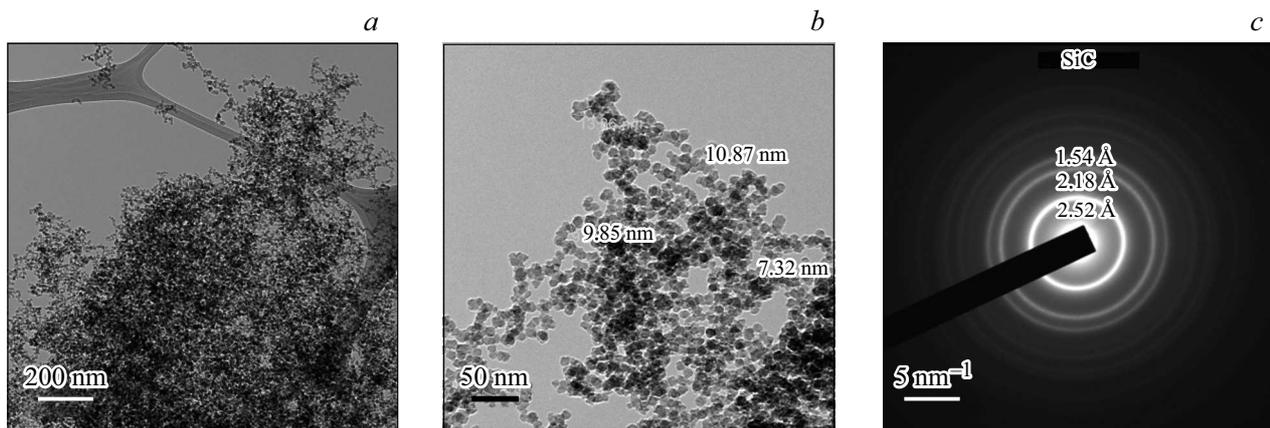


Рис. 2. Микрофотографии синтезированных образцов (a, b) и дифрактограмма (c).

ячейками в атмосфере аргона. Для защиты окон камеры от запыления осуществлялся их обдув гелием.

2.3. Синтез наночастиц карбида кремния

Сфокусированное излучение CO₂-лазера взаимодействовало с потоком смеси моносилана SiH₄ и ацетилена C₂H₂ внутри кварцевой трубки. Поглощение лазерного излучения в смеси газов инициировало реакцию пиролиза с образованием наночастиц.

Варьируемыми параметрами экспериментов являлись расход C₂H₂, расход SiH₄ и давление в камере. Расходы газов измерялись поплавковыми ротаметрами, давление — деформационным манометром и регулировалось вакуумным вентилем в тракте откачки.

Были проведены две серии экспериментов, различающихся давлением в реакторе (*p*) и расходом реагирующих компонентов. В первой серии давление в реакторе составляло ~ 600 Торр, мощность лазера составляла 60 Вт, расходы инертных газов гелия и аргона составляли 90 л/ч, а при расходе ацетилена 4.24 л/ч соотношение расхода реагентов $n = [\text{SiH}_4]/[\text{C}_2\text{H}_2]$ составляло 2.8, 3.8 и 1.7 для экспериментов 2, 3 и 4 соответственно. Во второй серии экспериментов давление составляло $p = 585 \pm 30$ Торр, а при расходе ацетилена 6.0 л/ч соотношение расхода реагентов n составляло 1.7, 3.4 и 5.1 для экспериментов 2-1, 2-2 и 2-3 соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Фазовый состав и микроструктура образцов

Исследование морфологии образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5910LV. Образцы для микроскопии подвергались диспергированию ультразвуком в этаноле в течение 10 мин и осаждались на алюминиевую пластину. Их стехиометрию устанавливали методом энергодисперсионного микроанализа с использованием аналитической

системы Aztec ENERGY. Перед анализом образцы прессовали в таблетки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза проводился на основании рентгенограмм образцов, снятых на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (CuK_α-излучение). Обработка рентгенограмм, РФА и уточнение параметра элементарных ячеек выполнялись с помощью программного обеспечения DIFFRAC plus (EVA и TOPAS 4.2.0.2) компании BRUKER AXS®.

Все полученные образцы представляли собой мелкодисперсные порошки, состоящие из агломератов наноразмерных частиц (рис. 2). Частицы карбида кремния, идентифицированные методом дифракции электронов (рис. 2, c), имеют размеры от 5 до 15 нм (рис. 2, b).

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что во всех синтезированных образцах основной фазой является карбид кремния. На рис. 3 сопоставлены рентгенограммы трех образцов с наиболее типичным различием в фазовом составе. Синтезированный карбид кремния представлял собой муассанит (политип 3С,

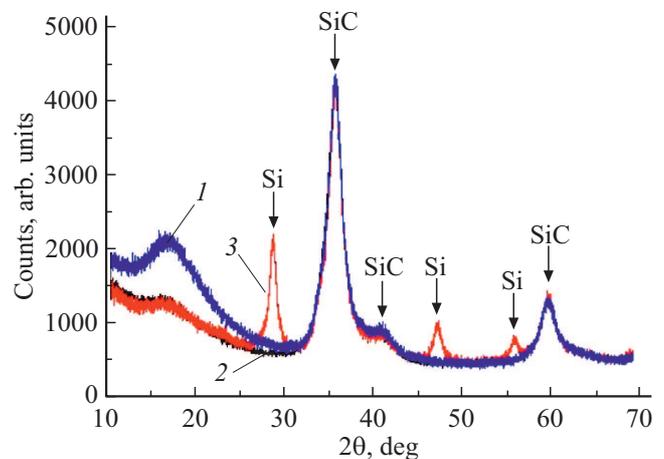


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1 (синяя кривая), 2 (черная кривая) и 3 (красная кривая). Рефлексы SiC отмечены стрелками, рефлексы Si — крестиками.

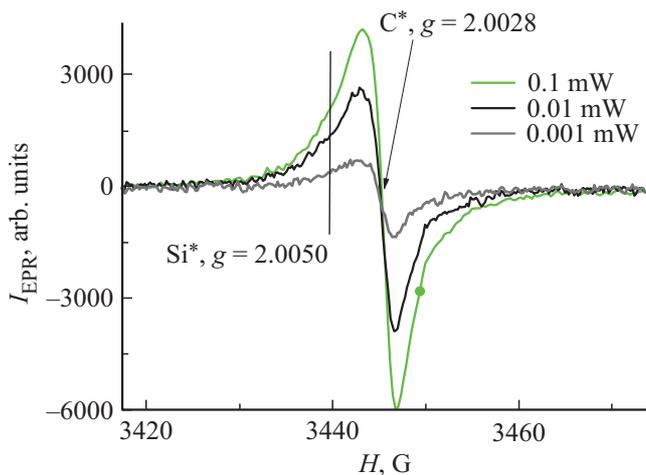


Рис. 4. Результаты измерения ЭПР-спектров в наночастицах SiC, полученных методом лазерного пиролиза при различных значениях мощности СВЧ.

пр. гр. F23) с уточненным параметром кубической ячейки $a = 4.37(1) \text{ \AA}$ и размерами кристаллитов $\sim 6\text{--}10 \text{ нм}$.

Фазовый состав образцов зависел от соотношения расхода реагентов n . При величинах $n > 3$ в образцах появлялся кристаллический кремний (рис. 3, кривая 3). Размер кристаллитов кремния составлял $20\text{--}30 \text{ нм}$, уточненный параметр его кубической ячейки $a = 5.42(1) \text{ \AA}$.

Помимо кристаллических фаз в образцах содержались аморфные фазы, наличие которых проявлялось на рентгенограммах в виде гало в интервале углов от 15 до 27° . Наилучшим по составу (отсутствие примеси кристаллического кремния, минимальное количество рентгеноаморфных фаз) являлся образец 2. Он был выбран для элементного анализа с целью выяснения природы рентгеноаморфных фаз. Результаты анализа, усредненные по 6 измерениям, показали, что в образце содержится 56 ат\% C , 40 ат\% Si и 4 ат\% O . Наличие кислорода свидетельствует о том, что в образце помимо карбида кремния образуется рентгеноаморфный диоксид кремния. Расчет показывает, что в данном образце содержание карбида кремния составляет $\sim 82 \text{ вес\%}$, диоксида кремния $\sim 6 \text{ мас\%}$ и $\sim 12 \text{ мас\%}$ приходится на долю рентгеноаморфного углерода.

3.2. Результаты ЭПР исследования

Результаты измерения спектров ЭПР, выполненных на спектрометре BRUKER в Центре коллективного пользования МГУ (рис. 4), и проведенные расчеты показали, что значение гиромагнитного отношения $g = 2.0028 \pm 0.0005$, что идеально соответствует оборванным связям углерода. Также при внимательном рассмотрении спектра видно, что левая часть спектра (левое крыло) несколько шире, чем правая, т.е. наблюдается легкая асимметрия. Это может быть обусловлено еще одним сигналом ЭПР — от оборванных связей кремния ($g = 2.0050 \pm 0.0005$), который слабее

по интенсивности, перекрывается с мощным сигналом от оборванных связей углерода.

4. Заключение

Определены условия лазерно-стимулированной реакции синтеза наночастиц карбида кремния и проведена их характеристика. Реакция лазерного синтеза частиц SiC в газовой фазе наблюдалась при соотношении потоков $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2 \sim 1.6\text{--}3.2$. Температура в области зоны реакции составила $\sim 1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Получены наночастицы карбида кремния диаметром $\sim 6 \text{ нм}$ и исследован их состав.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программой президента РАН I.7P и грантом РФФИ 18-02-00786.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Matsunami. *Microelectron. Eng.*, **83**, 2 (2006).
- [2] D.D. Awschalom, L.C. Bassett, A.S. Dzurak, E.L. Hu, J.R. Petta. *Science*, **339**, 1174 (2013).
- [3] Z.C. Fend. *SiC power materials: devices and applications* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2014).
- [4] J.A. Lely. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **32**, 229 (1955).
- [5] M.Yu. Tairov, V.F. Tsvetkov. *J. Cryst. Growth*, **43**, 209 (1978).
- [6] P. Wellmann, P. Desperrier, R. Müller, T. Straubinger, A. Winnack, F. Baillet, E. Blanquet, J.M. Dedulle, M. Pons. *J. Cryst. Growth*, **275**, E555 (2005).
- [7] D. Chaussende, F. Baillet, L. Charpentier, E. Pernot, M. Pons, R. Madar. *J. Electrochem. Soc.*, **150** (10), G653 (2003).
- [8] E.D. Rodeghiero, B.C. Moore, B.S. Wolkenberg, M. Wuthe-now, O.K. Tse, E.P. Giannelis. *Mater. Sci. Engin. A*, **24**, 11 (1998).
- [9] J.S. Haggerty, W.R. Cannon. In: J.I. Steinfeld (ed.), *Laser Induced Chemical Processes* (Plenum Press, N.Y., 1981).
- [10] S. Martelli, A. Mancini, R. Giorgi, R. Alexandrescu, S. Cojocar, A. Crunteanu, I. Voicu, M. Balu, I. Morjan. *Appl. Surf. Sci.*, **353**, 154 (2000).
- [11] R. Dez, F. Tenegal, C. Reynaud, M. Mayne, X. Armand, N. Herlin-Boime. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2969 (2002).
- [12] J.R. Weber, W.F. Koehl, J.B. Varley, A. Janotti, B.B. Buckley, C.G. Van de Wale, D.D. Awschalom. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 8513 (2010).
- [13] W.F. Koehl, B.B. Buckley, F.J. Heremans, G. Calusine, D.D. Awschalom. *Nature*, **479**, 84 (2011).
- [14] V.A. Soltamov, A.A. Soltamova, P.G. Baranov, I.I. Proskuryakov. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 226402 (2012).
- [15] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J.R. Rabeau, N. Stavrias, A.D. Greentree, S. Prawer, J. Meijer, J. Twamley, P.R. Hemmer, J. Wrachtrup. *Nature Physics*, **2**, 408 (2006).

- [16] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P.R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Nature Materials*, **8**, 383 (2009).
- [17] E. Janzén, A. Gali, P. Carlsson, A. Gällström, B. Magnusson, N.T. Son. *Physica B*, **404**, 4354 (2009).
- [18] P.G. Baranov, A.P. Bundakova, A.A. Soltamova, S.B. Orlinskii, I.V. Borovykh, R. Zondervan, R. Verberk, J. Schmidt. *Phys. Rev. B*, **83**, 125203 (2011).
- [19] M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler, N.T. Son, H. Fedde, S. Paik, L.-P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S.A. Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzen, J. Wrachtrup. *Nature Materials*, **14**, 164 (2015).
- [20] T. Aichinger, P.M. Lenahan, B.R. Tuttle, D.A. Peters. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 112113 (2012).
- [21] A.L. Falk, B.B. Buckley, G. Calusine, W.F. Koehl, V.V. Dobrovitski, A. Politi, C.A. Zorman, P.X.-L. Feng, D.D. Awschalom. *Nature Commun.*, **4**, 1819 (2013).
- [22] S. Castelletto, B.C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, T. Ohshima. *Nature Materials*, **13**, 151 (2014).
- [23] R.R. Patty, G.M. Russwurm, W.A. Mcclenny, D.R. Morgan. *Appl. Optics*, **13**, 2850 (1974).
- [24] T.F. Deutsch. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1187 (1979).
- [25] J.C. Stephenson, D.S. King, M.F. Goodman, J. Stone. *J. Chem. Phys.*, **70**, 4496 (1979).
- [26] R.V. Ambartzumian, N.P. Furzikov, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzki. *Optics Commun.*, **18**, 517 (1976).
- [27] E.S. Medvedev. *Chem. Phys.*, **41**, 103 (1979).
- [28] J. Pak, J. Blazejowski, F.W. Lampe. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **90**, 11, (1995).
- [29] M.L. Azcarate, E.J. Quel. *Appl. Phys. B*, **47**, 223 (1988).
- [30] W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty, R.A. Marra. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 324 (1982).
- [31] H. Stafas. *Appl. Phys. A*, **45**, 93 (1988).
- [32] F. El-Diasty. *Optics Commun.*, **241**, 121 (2004).
- [33] A.P. Legrand, C. Sénémaud. *Nanostructured Silicon-based Powders and Composites* (Taylor & Francis e-Library, 2003).
- [34] С.И. Расмагин. *Неорг. матер.*, **56** (9), 1 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

Synthesis of silicon carbide nanoparticles by laser pyrolysis of a mixture of monosilane and acetylene

I.A. Ershov, L.D. Iskhakova, V.I. Krasovskii,
F.O. Milovich, S.I. Rasmagin, V.I. Pustovoi

Prokhorov General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The conditions of the laser-enhanced synthesis reaction of silicon carbide nanoparticles are determined and the nanoparticles are characterized. The gas-phase reaction of laser synthesis of SiC particles is observed at SiH₄/C₂H₂ flow ratio in the range of 1.6–3.2. The temperature in the reaction zone was ~ 1400–1500°C. Silicon carbide nanoparticles ~ 6 nm in diameter are produced and their composition is studied.