УДК 66.091:620.3:669.046

Влияние водорода на структурные характеристики нитевидных кристаллов SiC, получаемых методом парогазового синтеза

П. М. Силенко, А. Н. Шлапак, Ю. М. Солонин, Г. С. Олейник,* А. В. Котко, Д. И. Андрущенко, Т. В. Томила

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
03142, Киев, Украина, ул. Кржижановского, 3
*E-mail: psylenko@ukr.net

Рассмотрены результаты аттестации структуры, кристалломорфологии и фазового состава трех разновидностей образцов в виде нитевидных кристаллов карбида кремния, синтезированного из парогазовой смеси состава CH_3SiCl_3 + + H_2. Образцы были получены в одних и тех же условиях (при T = 1300 ^oC), но при различной концентрации водорода в потоке смеси. Структурные исследования выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией и инфракрасной спектроскопией. Установлено, что повышение концентрации водорода в парогазовой реакционной смеси способствует формированию нитевидных кристаллов со структурой типа ядро—оболочка: ядро состоит из карбида кремния кубической модификации, а оболочка представляет собой оксид кремния. Микродифракционные исследования в сочетании с инфракрасной спектроскопией позволили выявить, что оболочка нитевидных кристаллов имеет состав SiO_x и находится в аморфном состоянии.

Ключевые слова: *карбид кремния, нити, огранка, синтез, водород, ядро—оболочка.*

Наиболее распространенный метод синтеза нитевидных кристаллов (волокон карбида кремния) — химическое газофазное осаждение [1, 2]. В то же время структурные особенности формирования волокон в зависимости от различных технологических факторов синтеза изучены недостаточно. Одним из важных технологических факторов при таком методе синтеза является концентрация водорода в реакционном пространстве. С учетом этого цель данной работы — выявить влияние концентрации водорода на характеристики структуры и фазового состава синтезированного карбида кремния.

В работе синтез карбида кремния осуществляли газофазным методом в горизонтальном кварцевом реакторе с использованием исходного прекурса CH_3SiCl_3 при различной концентрации водорода в реакционном пространстве. Температура синтеза составляла 1300 ^oC, в качестве катализатора применяли железо. Концентрацию водорода определяли скоростью его потока в реакторе. Процесс проводили при трех скоростях потока и исследовали особенности синтезированных волокон. Поток водорода в системе имел для образцов трех разновидностей следующие значения (л/мин): I — 0,2; II — 0,6; III — 1,0.

Структурные характеристики кристаллов синтезированного карбида кремния

Тип	Кристалломорфология составляющих продуктов синтеза	Основной диапазон сечений нитей, нм	Базовый фазовый состав SiC	Структурное состояние SiC и продуктов синтеза
I	Нитевидные кристаллы цилиндрического и трехугольного сечений (рис. 1—3)	≈40—120	Кубический 3CSiC с включениями многослойных политипов	Монокристалл с дефектами упаковки и двойниками по плоскости (111) (рис. 2)
II	То же	≈50—500	То же	То же
III	То же в сочетании с нитевидными кристаллами оболочечного строения (типа ядро—оболочка) — рис. 4, *а—в*), а также с субструктурой в форме нити ожерелья (рис. 4, *г*)	≈20—200	Состав ядра — 3CSiC, оболочки — SiO_x	Ядро — монокристалл с дефектами упаковки, оболочка — аморфная фаза SiO_x

Аттестацию структуры синтезированного карбида кремния проводили методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией и инфракрасной (ИК) спектроскопией. Микроскопические исследования выполняли на приборе JEM-100CX, а спектроскопические — на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в области длин волн 4000—400 $см^{-1}$.

Рассмотрим выявленные общие особенности структуры нитевидных кристаллов, синтезированных при отличающихся скоростях подачи водорода в реакционное пространство, и различия. Эти данные в обобщенном виде приведены в таблице и на рис. 1—5.

Общие характеристики синтезированных образцов карбида кремния всех разновидностей состоят в следующем. Базовой составляющей образцов является кубический карбид кремния (3С-модификация). При различной концентрации водорода в реакционном пространстве SiC формируется в виде нитевидных кристаллов цилиндрического и трехугольного сечений, ось удлинения кристаллов параллельна [111] (рис. 1—3). В ограненных кристаллах часто выявлялось расслоение по границам сопряжения (ребрам кристалла) плоских поверхностей огранки (рис. 3, *в*).

Все нитевидные кристаллы были монокристаллическими, они содержали высокую плотность дефектов упаковки и двойников по одной из плоскостей (111) или по пересекающимся плоскостям этого типа (рис. 2, *б* и 3, *г*). В некоторой части кристаллов содержались также многослойные политипы SiC. Это подтверждается такими эффектами на микроэлектронограммах, как наличие точечных отражений на сплошных тяжах в рядах [111] (рис. 2, *а* и 3, *а*).

Основной диапазон сечений нитей для исследованных трех типов образцов составляет 40—120, 50—500 и 20—200 нм соответственно (таблица). При этом нити отличались структурными особенностями.

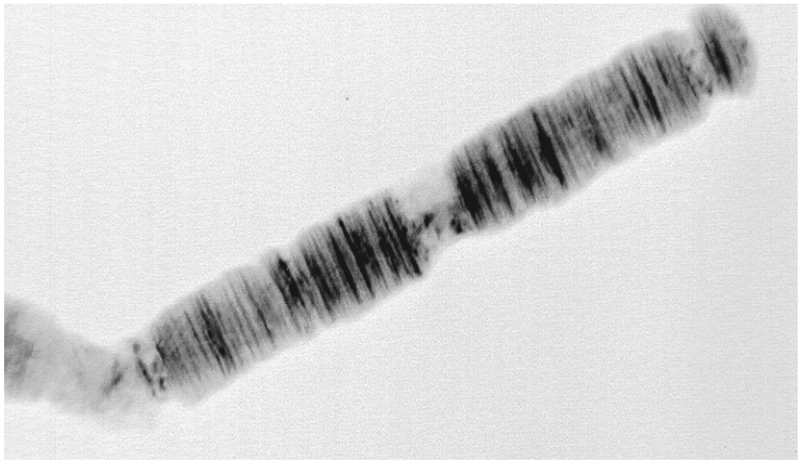
Выявлено два отличия нитевидных кристаллов образцов III типа в сравнении с кристаллами образцов I и II типов. Первое состояло в том, что в таких образцах кристаллы трехугольного сечения встречались крайне редко. Второе отличие — кристаллы характеризовались оболочечным строением, то есть имели микроструктуру типа ядро—оболочка (рис. 4). При этом ядро состояло из нитей карбида кремния, а оболочка имела элементный состав Si—O. Оболочка была представлена разнообразными морфологическими формами — от непрерывных монолитных и равнотолщинных слоев по всей длине кристалла до отдельных фрагментов таких слоев с различной толщиной или системы в виде бусинок различных размеров (рис. 4, *г*). Границы между нитями SiC и оболочками были сплошными для всех их разновидностей (рис. 4, *а*, *б*).

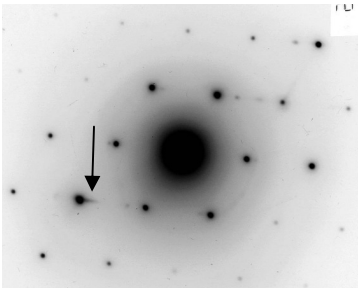
Микродифракционными исследованиями установлено, что карбид кремния в нитевидных кристаллах III типа находится в разупорядоченном состоянии: отражения 3CSiC представлены в виде сплошных тяжей, параллельных направлению [111] (указаны стрелкой 2 на рис. 4, *в*). Анализ размытого кольцевого отражения (указано стрелкой 1 на рис. 4, *в*) позволил предположить наличие в кристаллах оболочечного строения аморфных фаз оксида кремния состава SiOx. Подтверждением последнего служат ИК-спектроскопические исследования кристаллов III типа.

Типичный ИК-спектр образцов III типа приведен на рис. 5. Его анализ позволил заключить, что полосы с частотами ~795 и ~934 см$^{-1}$ характеризуют Si—C колебания. Наличие двух характерных полос поглощения указывает на существование дефектных частиц карбида кремния, а разность частот $\Delta\nu$ = 139 см$^{-1}$ является их характеристикой [3]. Полосы поглощения в диапазоне частот ~455 и ~1052 см$^{-1}$ относятся к деформационным и валентным Si—O—Si колебаниям соответственно и характеризуют присутствие на поверхности волокон карбида кремния пленки типа SiO_x. Кроме того, ИК-спектр образца имеет дополнительные полосы поглощения с частотами в областях ~560 см$^{-1}$ (которую можно отнести как к Si—Cl, так и к Si—Si колебаниям), ν ~ 1621 и ~3426 см$^{-1}$.

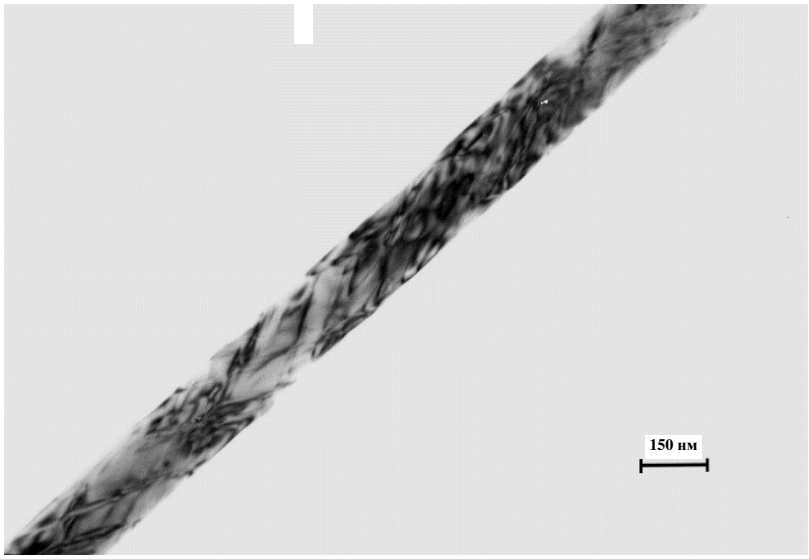
а *б*

Рис. 1. Общий вид нитевидных кристаллов различных сечений и форм, характерных для образцов I и II типов.



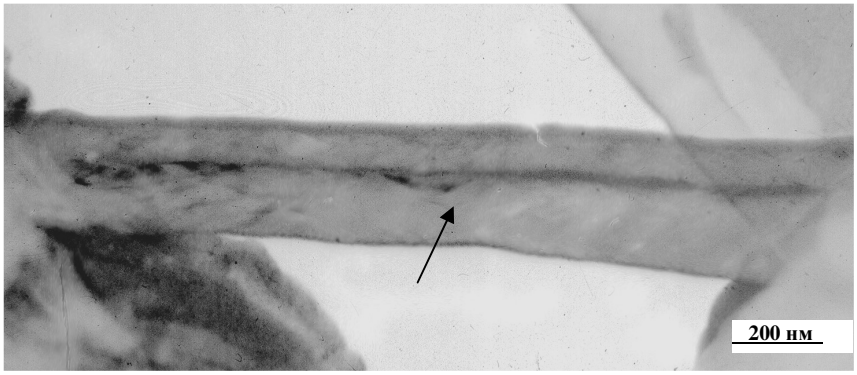


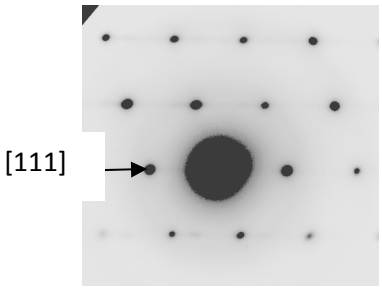
а



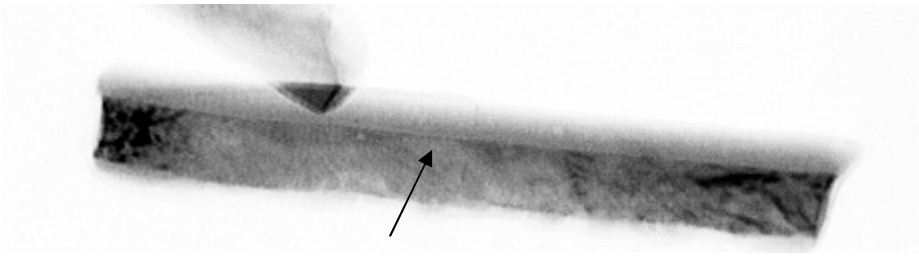
б

Рис. 2. Типичные изображения монокристаллов цилиндрического сечения (SiCI и SiCII) с субструктурой — двойниками по одной (*а*) и двум (*б*) системам плоскостей (111) и дефектами упаковки: микроэлектронограмма от кристалла (*а*) (стрелкой указан тяж в ряду, параллельном [111], с точечными отражениями, что свидетельствует о присутствии в кристалле двойников, дефектов упаковки и многослойных политипов по плоскости (111).

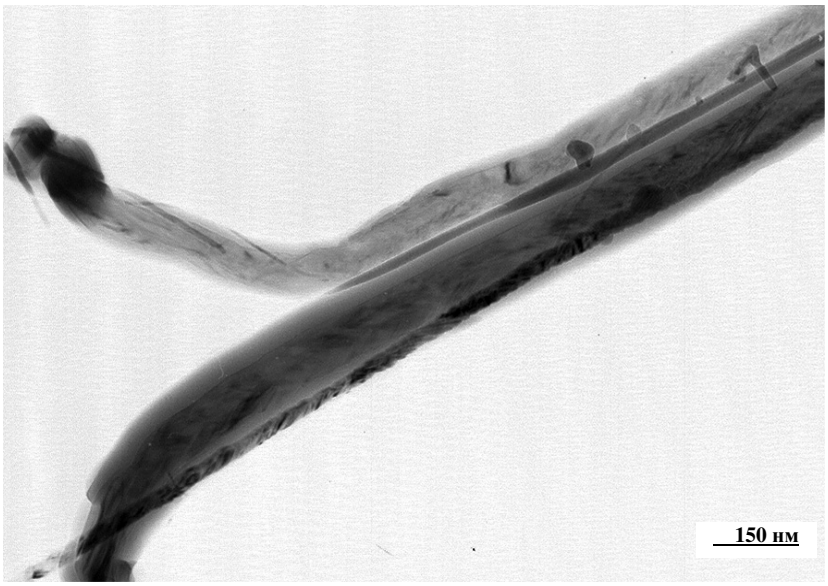




а

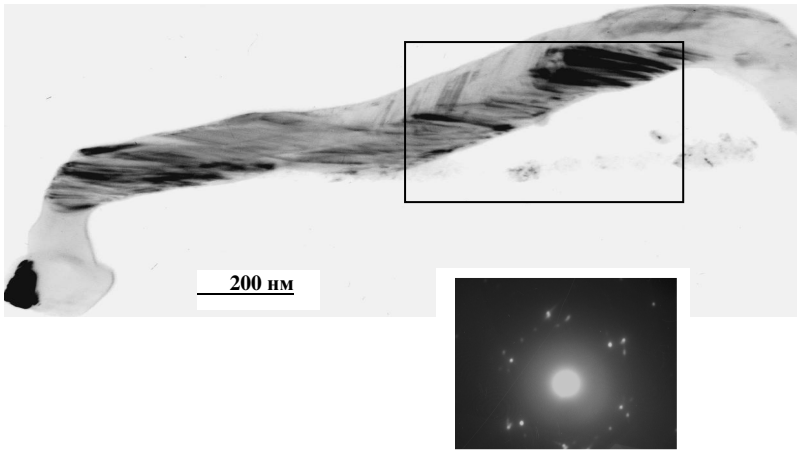


б



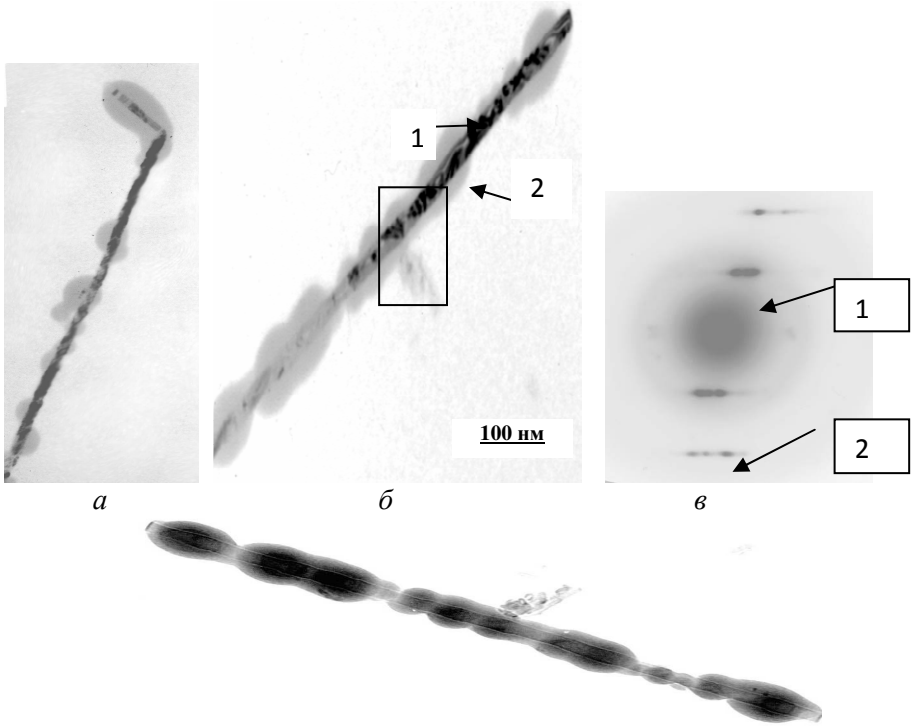
в

Рис. 3, *а*—*в*.



г

Рис. 3. Изображение нитевидных кристаллов трехугольного сечения и микроэлектронограмма от нижней грани кристаллов (указано стрелкой — *а*, *б*); частично расслоившийся кристалл трехугольной огранки (*в*); сросток кристаллов цилиндрического и трехугольного сечений и микроэлектронограмма от выделенной области (*г*).



а *б* *в*

г

Рис. 4. Типичные морфологические разновидности нитевидных кристаллов SiCIII (*а*—*г*): (стрелкой 1 указана сердцевина кристалла, состоящая из карбида кремния: стрелкой 2 — осадок SiO_x); микроэлектронограмма от области, выделенной на "*а*", свидетельствует о присутствии в такой области аморфной фазы SiO_x (внутреннее размытое кольцо, указанное стрелкой 1) и 3CSiC с плоскими дефектами и многослойными политипами (стрелкой 2 указан тяж, обусловленный наличием в SiC дефектов упаковки, двойников и многослойных политипов).

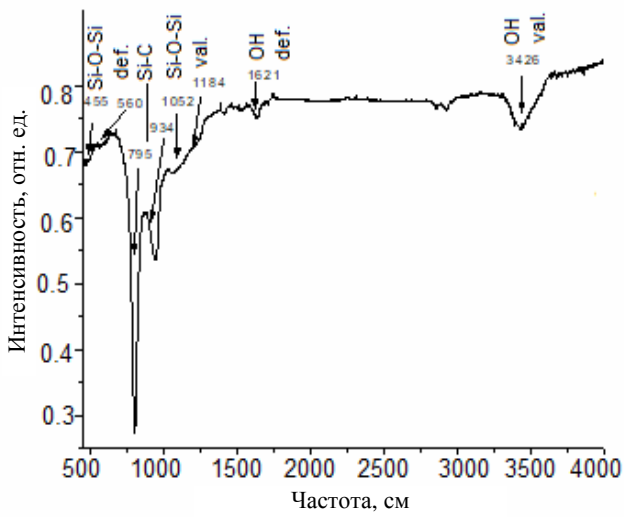


Рис. 5. Типичный ИК-спектр для кристаллов оболочечного строения.

Список литературы

1. Sylenko P.M., Shlapak A.M., Tomila T.V. Fe-catalyzed synthesis of SiC nanofibers from methyltrichlorosilane. *Inorganic Mater.* 2008. Vol. 44, No. 4. P. 455–461.
2. Rozovik O.P., Zakharova T.M., Sylenko P.M. SiC nanofibers in canals and pores of cordierite honeycomb material as a support for catalyst in CO-PROX reaction. *French-Ukrainian J. Chem.* 2013. Vol. 1, is. 1. P. 77–82.
3. Tomila T.V., Vlasova M.V., Kakazeyet M.G. Fine defective structure of silicon carbide powders obtained from different starting. *Mater. Sci. Sint.* 2006. Vol. 38. P. 177–181.

Вплив водню на структурні характеристики нитковидних кристалів карбіду кремнію, одержуваних методом парогазового синтезу

П. М. Силенко, А. М. Шлапак, Ю. М. Солонін, Г. С. Олєйник, А. В. Котко, Д. І. Андрущенко, Т. В. Томіла

Розглянуто результати атестації структури, кристаломорфології та фазового складу трьох різновидів зразків у формі нитковидних кристалів карбіду кремнію, синтезованого із парогазової суміші складу $CH_3SiCl_3 + H_2$. Зразки одержано в одних і тих самих умовах (за температури 1300 ^oC), але за різної концентрації водню в потоці реакційної суміші. Структурні дослідження виконано методом просвічуючої електронної мікроскопії в поєднанні з мікродифракцією та інфрачервоною спектроскопією (ІЧ). Встановлено, що зростання концентрації водню в реакційній суміші сприяє формуванню нитковидних кристалів з мікроструктурою типу ядро—оболонка. У цьому випадку ядром являється нитка карбіду кремнію кубічної модифікації, а оболонка представляє собою оксид кремнію. Мікродифракційними дослідженнями в поєднанні з ІЧ-вивченням виявлено, що оболонка нитковидних кристалів має склад SiO_x та знаходиться в аморфному стані.

Ключові слова: *карбід кремнію, нитки, огранка, синтез, водень, ядро—оболонка.*

Influence of hydrogen on the structural characteristics of sic crystals obtained by the cvd method

P. M. Sylenko, A. M. Shlapak, Yu. M. Solonin, G. S. Oleynik, A.V. Kotko, D. I. Andrushchenko, T. V. Tomila

The results of certification of the structure, crystallomorphology, and phase composition of three varieties of samples in the form of crystals of silicon carbide synthesized from a gas-vapor mixture of the composition (CH_3SiCl_3 + H_2) are considered. Samples were obtained under the same conditions (T = 1300 °C), but at different concentrations of hydrogen in the mixture flow. The hydrogen flow in the system for the samples of three varieties had the following values (in l / min): I — 0,2; II — 0,6; III — 1,0. Structural studies were performed by transmission electron microscopy in combination with microdiffraction and infrared spectroscopy (IR). General features of samples of all varieties: a) the phase composition of SiC (only cubic modification 3C) and b) the formation in the form of whiskers of cylindrical and triangular sections, the axis of elongation of crystals of the type [111]. In faceted crystals, delamination along the interface of flat faceting surfaces was often revealed. The main range of thread cross sections for the studied three types of samples is 40—120, 50—500, and 20—200 nm, respectively All whiskers were single crystals; they contained a high density of stacking and twin defects along one of the (111) planes or intersecting planes of this type. In a certain part of the crystals, multilayer SiC polytypes were also contained.It has been established that an increase in the concentration of hydrogen in the vapor-gas reaction mixture promotes the formation of whiskers with a core-shell structure: the core consists of cubic modification silicon carbide and the shell is silicon oxide. Microdiffraction studies in combination with IR studies have established that the shell of whiskers has the amorphous SiOx composition.

Keywords: *CVD, synthesis, silicon carbide, hydrogen, core-shell.*