

УДК 535.375.5-022.532

М.В. Чурсанова

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ БІОМОРФНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ СПЕКТРОСКОПІЇ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА**Вступ**

Серед напівпровідникових матеріалів біологічного походження, синтез яких є новітньою тенденцією в науці і технології останнього десятиріччя, визначне місце займає біоморфний карбід кремнію (біо-SiC). Цей надзвичайно міцний і стійкий пористий матеріал одержується методом піролізу і просочування натуральної деревини. Інтерес до виготовлення і перспектив його застосування зумовлений тим, що він поєднує в собі як традиційні властивості кристалічного SiC, так і унікальні характеристики, притаманні саме біо-SiC.

Карбід кремнію є провідним напівпровідниковим матеріалом для виготовлення електронних приладів, які здатні працювати в несприятливому середовищі. Добрі електричні, механічні і термальні властивості карбіду кремнію викликають активне застосування його в різних галузях технології як матеріалу для нового покоління високовольтної та високотемпературної електроніки [1]. Слід сказати, що на поверхні SiC може бути легко сформований оксидний шар, а пористий SiC є чудовим середовищем для дифузії домішок і завдяки великій площі поверхні може слугувати ефективним тримачем активних компонентів [2, 3].

Раніше багато досліджень було присвячено виготовленню пористого карбіду кремнію методом електрохімічного травлення SiC у розчині HF [2, 3]. Зараз одержання пористої карбід-кремнієвої кераміки методом піролізу та просочення натуральної деревини користується великою увагою науковців [4, 5]. На додачу до збереження ієрархічно зв'язаної і відкритої пористої структури вихідної деревини, біо-SiC має чудові механічні властивості стиснення та пружності і дає можливість легко змодельовати деталі складної форми під час обробки вихідної деревини. Потенціальне застосування біо-SiC включає в себе високотемпературні фільтри розплавлених металів і вихлопних газів, теплообмінники, нагрівні елементи, тримачі каталі-

заторів, укріплення, біоімплантати та легкі структурні матеріали [4].

Процедура виготовлення біо-SiC починається з піролізу натуральної деревини в інертній атмосфері аргону або азоту. Піроліз розкладає органіку деревини, залишаючи аморфний вуглецевий каркас. Далі відбувається просочення при високій температурі вуглецевого каркасу газоподібними або рідкими речовинами із вмістом кремнію (кремнієвий розплав, пари кремнію і його монооксиду, органічні кремнієві сполуки) [5].

Склад і структура одержаних зразків біоморфного SiC визначаються технологічними умовами синтезу. Рівномірний розподіл пор у вихідній деревині сприяє наявності меншої кількості залишкового вуглецю в утвореному біо-SiC. Для повного перетворення вуглецевого каркасу на карбід кремнію розплавлений кремній має заповнити всі пори, а в деревині з нерівномірним їх розподілом є щільні ділянки, де малі клітини виявляються закупореними вже утвореним SiC. Наявність же в карбіді кремнію більш податливої речовини – аморфного вуглецю, негативно впливає на його механічні властивості, зменшуючи граничну міцність при стиску і модуль пружності [4]. Також наявність залишкового вуглецю або кремнію залежить від вихідного співвідношення мас компонентів Si/C, в той час як температура синтезу визначає політип утвореного біо-SiC. Тому для забезпечення якості одержаної кераміки дуже важливо знати і контролювати наявність домішок, залишкового вуглецю чи кремнію у складі SiC. На даний час фундаментальні властивості пористого SiC і методи його неруйнівного дослідження ще не достатньо розвинені порівняно з пористим кремнієм.

Одним із найефективніших методів неруйнівного дослідження структури є спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) [2, 3]. Дослідження карбіду кремнію за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання та поверхнево підсиленого, або гігантського, комбінаційного розсіювання (ГКР) лише починають набувати свого розвитку [3, 6]. У цих публікаціях йдеться про те, що для ГКР-ефекту на очищену поверхню карбіду кремнію напилювалась наноплівка срібла. Однак набагато простішим і дешевшим методом створення наноструктурованих срібних плівок для ГКР-ефекту є імерсійне осадження.

Отже, на даний час актуальними є питання контролю якості біоморфного карбіду крем-

нію, високочутливого дослідження його складу та структури неруйнівними методами.

Постановка задачі

Метою даного дослідження є:

1) продемонструвати, що спектроскопія комбінаційного розсіювання світла є ефективним методом для дослідження структури біоморфного карбиду кремнію, що дає змогу одержати всю необхідну інформацію щодо його будови, наявності домішок та механічних напружень;

2) провести аналіз впливу технологічних параметрів виготовлення на склад та властивості одержаного біо-SiC;

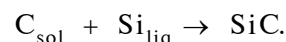
3) дослідити можливість нанесення ГКР-активних наноструктурованих срібних плівок на поверхню біоморфного карбиду кремнію методом імерсійного осадження та застосування їх для виявлення домішок у малих концентраціях.

Експериментальні умови

Для досягнення поставленої мети в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України було виготовлено зразки пористої кераміки методом примусового просочування вуглецевих матриць рідким кремнієм із наступним синтезом карбиду кремнію. З метою отримання відносно однорідного розподілу пор по всьому об'єму зразка використовувалися листяні розсіяно-судинні породи твердої деревини, зокрема горіх (*Juglans regia*) і груша (*Pyrus domestica*).

На першому етапі синтезу відбувався піроліз деревини в потоці інертного газу азоту або аргону при температурі 900 °С, на другому – проводилося примусове просочування сформованих вуглецевих матриць рідким кремнієм. Для

цього вуглецеві матриці розміщувалися в окремих тиглях із графіту в атмосфері гелію, після чого вони нагрівалися до температури синтезу. Завдяки силам змочування та додаткового примусового всмоктування [7] рідкий кремній через пори проникав у вуглецеву матрицю і при цьому відбувалася реакція синтезу



Температура синтезу варіювалася від 1550 до 2100 °С, час – від 15 до 70 хв, а співвідношення мас вуглецевої матриці і кремнію Si/C – в діапазоні від 2,33 до 3,5. В результаті було синтезовано зразки SiC/Si/C композитів, компонентний склад яких залежав від співвідношення мас компонент Si/C при завантаженні в тиглі та умов технологічного процесу. Для одержання стехіометричного складу SiC вихідні компоненти мали повністю між собою прореагувати, а баланс їх мас повинен був становити Si/C = 2,33. При меншій кількості кремнію Si/C < 2,33 формується SiC/C-композит, а при більшій Si/C > 2,33 – SiC/Si-композит.

Отримані зразки було досліджено методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. Спектри реєструвалися за допомогою Renishaw Ramascope 2000. Збудження проводилося Ag⁺-лазером з довжиною хвилі 514,5 нм, потужністю на зразку 5 мВт, випромінювання падало перпендикулярно до поверхні зразка. Всі спектри були записані при однакових умовах (потужність лазера, час накопичення). Морфологія деревини і сформованих структур біо-SiC досліджувалася за допомогою СЕМ-мікроскопії.

Результати та обговорення

На рис. 1 наведено СЕМ-знімки аксіального перерізу поверхні синтезованої кераміки з

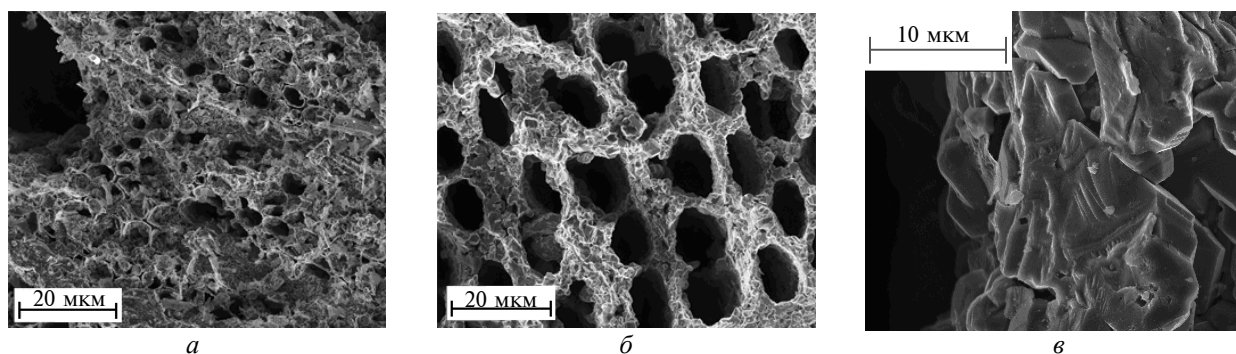


Рис. 1. СЕМ-знімки морфології поверхні зразків біоморфного карбиду кремнію, виготовленого з деревини горіха *Juglans regia* (а) і груші *Pyrus domestica* (б, в)

різних порід дерев. Видно, що залежно від виду вихідної деревини діаметр каналів змінюється від 4 до 100 мкм. Однак завдяки вибору листяних розсіяно-судинних порід для синтезу біо-SiC переважають ділянки однорідного розподілу розміру пор. При значному збільшенні на зображеннях добре видно мікрочастинки, що формують SiC-матрицю (рис. 1, е).

Для того щоб дослідити склад і будову біоморфного карбиду кремнію, застосовано КРС-спектроскопію. Найбільш інформативною з точки зору будови власне карбиду кремнію є область Si-C-коливань ($760\text{--}820\text{ см}^{-1}$). Вона дає можливість визначити політип утвореного матеріалу. На рис. 2 продемонстровано КРС-спектри зразків біо-SiC, виготовленого з деревини горіха і груші при різних температурах синтезу.

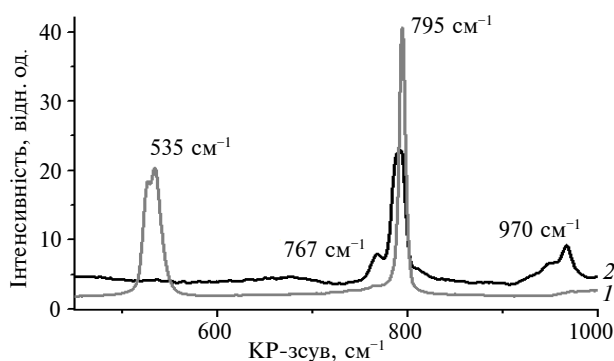


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання світла в області Si-C-коливань біо-SiC, виготовленого з деревини груші (1), горіха (2)

У зразках з деревини груші, виготовлених при температурі нижче $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2, 1), положення ліній TO і LO відповідає положенню відповідних смуг 3C-SiC: LO (970 см^{-1}) і TO (795 см^{-1}), причому смуги, характерні для інших політипів, у спектрі КРС не виявляються. Це свідчить про те, що за даних умов синтезу біо-SiC формується кубічна модифікація. При підвищенні температури синтезу до $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (зразок із деревини горіха, рис. 2, 2) у спектрі починають проявлятися смуги з максимумами близько 767 і 795 см^{-1} , а також слабе плече в околі 800 см^{-1} , що свідчить про формування 6H-модифікації. Політип 3C-SiC вважається стабільним при температурі нижче $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при більш високих температурах синтезу він може трансформуватися в 6H. Політип 6H вважається стабільною формою SiC при температурах, вищих за $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Інформація про політип виготовленого біоморфного карбиду кремнію важлива, оскільки на відміну від кубічного 3C-політипу 6H є анізотропним і має різ-

ні значення коефіцієнтів термічного розширення та механічних коефіцієнтів у різних напрямках. Проведені дослідження дають можливість зробити висновок, що при відносно низьких температурах під час синтезу утворюються мікрочастинки 3C-SiC, які після тривалого нагрівання при більш високих температурах можуть трансформуватися в 6H-SiC.

Як було зазначено у вступі, дуже великий вплив на якість біоморфного карбиду кремнію має також наявність залишкового аморфного вуглецю. Для виявлення його необхідно провести дослідження області C-C-коливань ($1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Якщо під час синтезу вихідне масове співвідношення компонент становило $\text{Si}/\text{C} < 2,33$, то утворювався SiC/C-композит. Однак значний інтерес становить дослідження можливої наявності непрореагованого вуглецю і при інших значеннях співвідношення Si/C. Але оскільки при цьому необхідно виявити залишковий вуглець досить малої концентрації, то КРС-спектроскопія потребує застосування ефекту поверхневого підсилення.

З метою одержання ГКР-ефекту в даній статті було досліджено можливість нанесення на поверхню біо-SiC наночастинок срібла методом імерсійного осадження в розчині AgNO_3 . При зануренні кремнійвмісного матеріалу на світлі в розчин, де є іони Ag^+ , відбувається спонтанне відновлення цих іонів з утворенням срібних наноструктур на поверхні [9]. Формування наночастинок срібла створюється завдяки реакції відновлення срібла через Si-H-зв'язки. Тому з метою очищення поверхні біо-SiC і утворення на ній Si-H-зв'язків зразки було занурено в розчин HF на кілька секунд, після чого на них проведено імерсійне осадження срібла в розчині 10^{-2}M AgNO_3 протягом 5 хв. В результаті на поверхні біо-SiC сформувалася плівка срібних наноструктур (рис. 3).

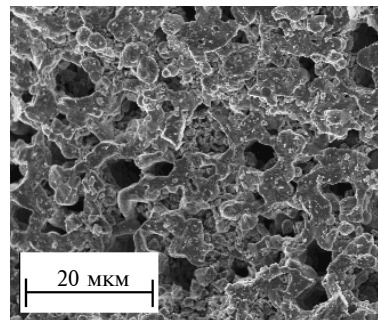


Рис. 3. СЕМ-знімок морфології поверхні біоморфного карбиду кремнію, виготовленого з деревини горіха *Juglans regia* з плівкою наночастинок срібла, нанесених методом імерсійного осадження

Вимірювання КРС-спектрів металізованих зразків біоморфного карбиду кремнію виявило інтенсивні смуги, які відповідають коливанням атомів вуглецю, – так звані D- і G-смуги з частотами 1357 і 1587 cm^{-1} (рис. 4). Одночасно відбувається підсилення стоксових ліній 2-го порядку (1591 cm^{-1}). D- і G-смуги не були виявлені без використання ГКР-ефекту (рис. 4, 3). Природа даних смуг зумовлена коливанням розупорядкованої фази вуглецю sp^3 - і sp^2 -координації, відповідно, тобто при даному режимі синтезу (1900 $^{\circ}\text{C}$) у сформованій структурі наявні вуглецеві кластери, які не трансформувалися в SiC. Оскільки поверхнєве посилення КР-сигналу речовини відбувається при її безпосередньому контакті з металевими наноструктурами, то можна зробити висновок, що сформована протягом п'ятихвилинного осадження плівка срібла створює ефект підсилення КР-сигналу від карбиду кремнію, що міститься під нею.

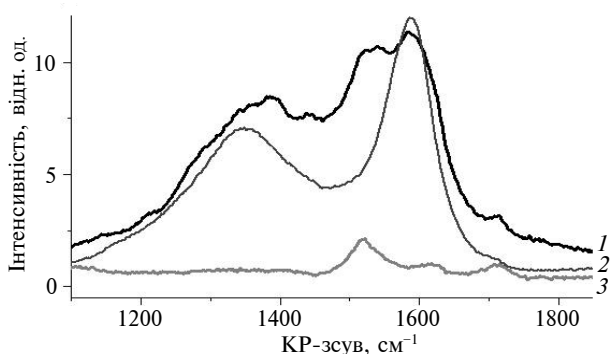


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання світла в області C–C-коливань біо-SiC, виготовленого з деревини горіха: 1 – біо-SiC, вкритий плівкою наночастинок срібла; 2 – спектр деревного вугілля С, наведений для порівняння; 3 – чистий біо-SiC без ГКР-активного покриття

Висновки

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла виявила себе як ефективний метод для дослідження структури біоморфного карбиду кремнію. Аналіз одержаних спектрів дав можливість встановити взаємозв'язок технологічних параметрів виготовлення і будови отриманих зразків. Зокрема, температура синтезу визначає політип біо-SiC. При температурах ~ 1550 $^{\circ}\text{C}$ формується 3С-політип. Збільшення температури синтезу приводить до формування як 3С, так і 6Н SiC, а подальше її зростання до 2100 $^{\circ}\text{C}$ приводить до збільшення частки 6Н SiC-політипу.

Метод імерсійного осадження наночастинок срібла на поверхню біо-SiC проявив себе як ефективний для створення ГКР-активного покриття та виявлення D- і G-смуг залишкового вуглецю, який неможливо було зареєструвати без ефекту поверхневого підсилення.

Таким чином, вдосконалення технологічних умов синтезу біо-SiC сприятиме одержанню високоякісного матеріалу при здійсненні аналізу структури та контролю з використанням такого високочутливого і неруйнівного методу дослідження, як КР- та ГКР-спектроскопія.

Автор висловлює вдячність В.О. Юхимчику, О.Є. Беляєву і В.С. Кисельову (Інститут напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України) за надання зразків та допомогу в проведенні досліджень, а також Д. Коджоку (CNR-INFN, Laboratorio Nazionale TASC, Trieste, Italy) за допомогу в здійсненні вимірювань КРС-спектрів.

М.В. Чурсанова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОМОРФНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Проведено дослідження біоморфного карбиду кремнію (біо-SiC), отриманого вимушеним просачиванням рідким кремнієм вуглецевих матриць з деревини листяних порід. Показано, що при температурах синтезу порядку 1550 $^{\circ}\text{C}$ формується 3С-

M.V. Chursanova

THE STUDY OF THE BIOMORPHIC SILICON CARBIDE STRUCTURE BY RAMAN SPECTROSCOPY

Our paper studies biomorphic silicon carbide (bio-SiC) prepared by forced infiltration with liquid silicon of carbon matrixes derived from hardwood precursors. The Raman spectroscopy shows that 3C-polytype is formed at synthesis temperatures of about ~ 1550 $^{\circ}\text{C}$, but both 3C and 6H SiC are formed at the increase of temperatures. By employ-

политип, однако с возрастанием температуры происходит формирование как 3С, так и 6Н SiC. Для анализа состава био-SiC было предложено использование эффекта поверхностно усиленного комбинационного рассеяния с помощью иммерсионно осажденной пленки наночастиц серебра, что позволило выявить кластеры остаточного углерода.

ing the film of silver nanoparticles deposited by immersion plating, we propose to use the surface enhancement effect for analysis of bio-SiC composition. This method allows detecting residual carbon clusters in bio-SiC.

1. *Yoshikawa M., Nemoto N., Itoh H. et al.* Thermal annealing of interface traps and trapped charges induced by irradiation in oxides of 3C-SiC metal-oxide-semiconductor structures // *Materials Science and Engineering B.* – 1997. – **47**. – P. 218–223.
2. *Torchynska T. V., Hernandez A., Vivas Cano A. et al.* Raman-scattering and structure investigations on porous SiC layers // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **97**. – P. 033507-1–033507-4.
3. *Lu W., Feldman L.C., Song Y. et al.* Graphitic features on SiC surface following oxidation and etching using surface enhanced Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – **85**, N 16. – P. 3495–3497.
4. *Kaul V.S., Faber K.T., Sepulveda R. et al.* Precursor selection and its role in the mechanical properties of porous SiC derived from wood // *Materials Science and Engineering A.* – 2006. – **428**. – P. 225–232.
5. *Qian J., Wang J., Jin Zh.* Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal // *Ibid.* – 2004. – **371**. – P. 229–235.
6. *Choi S.H., Wang D., Williams J.R. et al.* Nitridation of the SiO₂/4H-SiC interface studied by surface-enhanced Raman spectroscopy // *Applied Surface Science.* – 2007. – **253**. – P. 5411–5414.
7. *Патент України № 87187.* Спосіб виготовлення виробів з карбиду кремнію / О.Є. Беляєв, В.С. Кисельов; Заяв. 09.08.2007 № а200709119; Опубл. 25.06.2009.
8. *Knippenberg W.F.* Growth phenomena in Silicon Carbide // *Philips Research Reports.* – 1963. – **18**. – P. 161–274.
9. *Lin H., Mock J., Smith D. et al.* Surface-enhanced Raman scattering from silver-plated porous silicon // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – **108**, N 31. – P. 11654–11659.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
01 червня 2010 року