

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. ЛОМОНОСОВА**  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Синтез наноструктурированных кристаллов из  
газовой фазы

Курсовая работа  
студента 211 группы  
Сорокина В.В.

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н. Исмагилов Р.Р.

Москва, 2012 г.

# Содержание

Введение .....	3
1. Основные методы получения наноструктурированных материалов (Литературный обзор) .....	4
1.1. Примеры перспективных наноструктурированных материалов.....	4
1.1.1. Нанокристаллический и пористый кремний.....	4
1.1.2. Наноструктурированный оксид цинка .....	6
1.1.3. Наноструктурированные углеродные материалы .....	7
1.2. Получение наноструктурированных кристаллов из газовой фазы .....	9
2. Методика и техника эксперимента .....	12
2.1. Установка химического осаждения углеродных пленок .....	12
3. Результаты экспериментальной работы .....	15
Выводы .....	17
Благодарности .....	18
Список используемой литературы.....	19

## **Введение**

Наноструктурированные кристаллы, благодаря своему многообразию, необычным электрическим и оптическим свойствам, а так же уникальным механическим характеристикам, находят широкое применение в современной науке и технике, а разработка методов получения подобных материалов и исследование их свойств вызывает значительный интерес с научной точки зрения.

Хотя в различной литературе встречаются указание на обнаружение подобных наноструктурированных материалов в природных месторождениях, наиболее популярным и доступным способом их получения является искусственный синтез.

Среди множества таких искусственных методов наиболее высокий уровень структурного совершенства достигается в ходе осаждения вещества из газовой фазы.

Эти соображения послужили основной мотивацией при определении направлении моей курсовой работы и для постановки основной цели настоящей работы: ознакомление с современными методами синтеза нанокристаллов из газовой фазы.

Для достижения указанной цели были сформулированы и выполнены следующие задачи: проведение литературного обзора по теме получения перспективных наноструктурированных материалов, ознакомление с методикой и техникой синтеза, а также экспериментальное получение образцов углеродных пленок.

## **1. Основные методы получения наноструктурированных материалов (Литературный обзор)**

Наноструктурированные материалы – это материалы, состоящие из структурных элементов, характерные размеры которых составляют всего несколько (обычно 1-10) нанометров.

Одним из наиболее важных открытий в области физики и химии твердого тела является тот факт, что свойства тела зависят непосредственно от микроструктуры, т.е. от химического состава, расположения атомов (атомной структуры) и размеров тела в одном, двух или трех направлениях. Иными словами, если изменяется один из множества параметров, то изменяются и свойства тела. Наиболее известным примером связи между атомной структурой и свойствами объемных (*bulk*) материалов является, возможно, впечатляющие изменения жесткости углерода, когда он превращается из алмаза в графит [1].

Синтез материалов с новыми свойствами путем контролируемой манипуляции микроструктуры тела на атомном уровне стал новой междисциплинарной областью науки, основанной на физике твердого тела, химии, биологии и науках о материалах [2].

### **1.1. Примеры перспективных наноструктурированных материалов**

В данной работе будут рассмотрены несколько наиболее перспективных наноструктурированных материалов, получаемых из газовой фазы.

#### ***1.1.1. Нанокристаллический и пористый кремний***

Нанокристаллический кремний (*nanocrystalline silicon* или *nc – Si*) со средним размером зерна менее 10 нм относится к материалам, в которых реализуется квантово-размерные эффекты, что и делает его перспективным для развития современных тенденций в различных областях науки: фотоники, микроэлектроники, биологии, медицине и др.

На сегодняшний день кремний является основным материалом всей современной полупроводниковой микроэлектроники. Главным направлением развития микроэлектроники является увеличение объема и скорости передаваемой информации. Это можно достичь путем создания *новых интегральных схем*,

содержащих как электрические элементы, так и оптические элементы, позволяющие передавать информацию, используя фотоны.

Другим немаловажным применением наноструктурированного кремния является возможность его использования в солнечных батареях.

Также интересным с научной точки зрения материалом является пористый кремний (*porous silicon или por – Si*) (рис. 1). Наиболее удивительными свойствами пористый кремний являются фотолюминесценция в видимой области спектра и электролюминесценция [3].

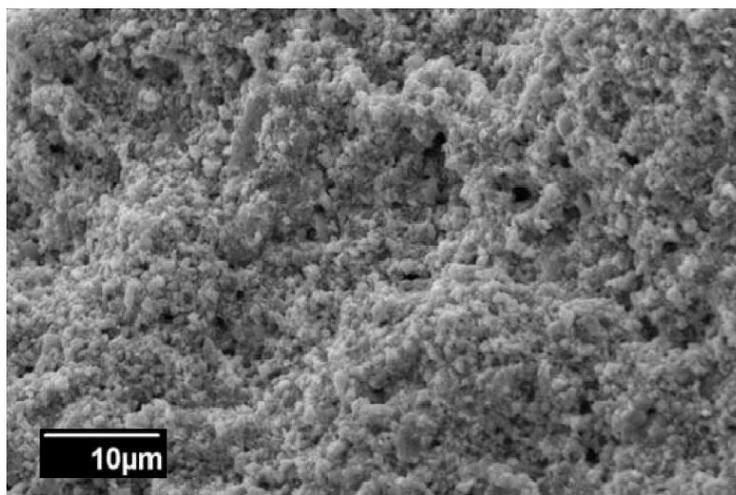


Рис. 1. Характерное электронное изображение пористого кремния [4]

Данные свойства делают пористый кремний перспективным в практическом плане. Такой материал может использоваться для создания светоизлучающих устройств – *цветных дисплеев и светодиодов*. Известные электролюминесцентные устройства на основе наноструктурированного кремния имеют ряд недостатков (например, низкую теплопроводность), что затрудняет их использование в качестве источников света в *новых интегральных схемах*. В качестве замены может использоваться пористый кремний, обладающий значительно большей теплопроводностью.

Так же стоит уделить внимание пленкам пористого карбида кремния, выращенных из газовой фазы. Благодаря высокой термостойкости и химической нейтральности, такой материал может быть использован в качестве источника энергии в долгорботающих миниатюрных топливных элементах [3, 5].

На сегодняшний день разработано большое количество методов получения слоев наноструктурного кремния: анодное окисление кристаллического кремния и

формирование пористого кремния, электрохимическое травление монокристаллического кремния с целью получения пористого кремния, распыление и испарение кремния, синтез в ионном пучке, термическая кристаллизация пленок аморфного кремния или обогащенных кремнием оксидных пленок [6].

Однако плазмохимический метод (*plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD*), по сравнению с вышеперечисленными методами, позволяет получать слои  $nc - Si$  с более высокой долей кристаллической фазы, что и определяет его интенсивное излучение. В качестве исходного кремнесодержащего материала можно применять силан  $SiH_4$  в смеси с водородом [7].

### **1.1.2. Наноструктурированный оксид цинка**

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к наноматериалам на основе оксида цинка  $ZnO$ . Это обусловлено тем, что оксид цинка – уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной и обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией, что делает возможным его использование в светодиодах. Одномерные структуры на основе оксида цинка являются многообещающим материалом для наноэлектроники.

Особенностью синтеза этих наноструктур является возможность контроля как размера, так и формы кристаллов. Хорошо известно, что эти параметры, в сочетании с фазовой чистотой и химическим составом, в значительной мере определяют электрические и оптические свойства конечного материала.  $ZnO$  может быть получен при относительно низких температурах с использованием простых технологий, что обеспечивает более низкую стоимость изготавливаемых устройств. Помимо этого, оксид цинка отличается устойчивостью к радиационному излучению и нетоксичностью.

Одним из примеров наноструктурированного оксида цинка являются так называемые нанотетраподы – наноструктурированные кристаллиты оксида цинка (*рис. 2*). Нанотетраподы являются перспективными материалами в многоканальных оптоэлектронных устройствах, в качестве щупов высокого разрешения. Композиты тетраподов с полимерами могут использоваться при изготовлении солнечных элементов [8, 9].

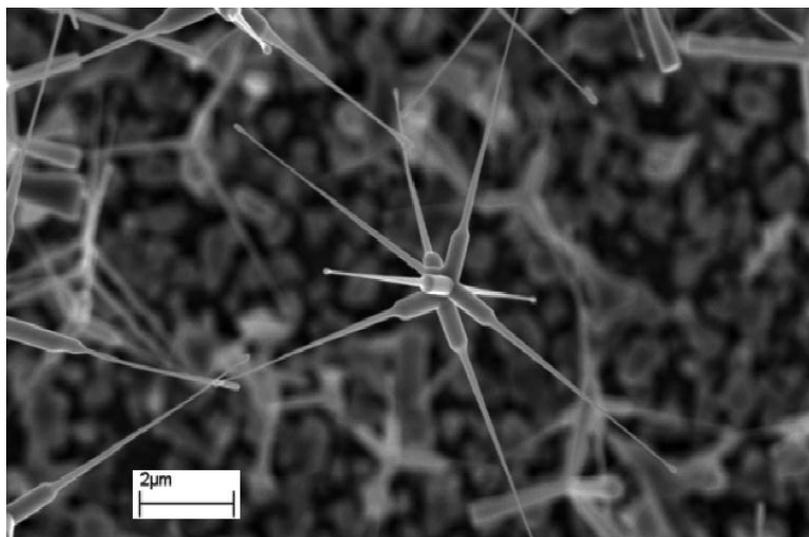


Рис. 2. Нанотетраподы оксида цинка (растровая электронная микроскопия) [10]

Нанотетраподы можно получить методом химического роста из газовой фазы (*Chemical Vapor Deposition, CVD*). В качестве источника цинка достаточно использовать порошок металла. При температуре 600 – 800 °С в из газовой смеси аргона и кислорода может наблюдаться рост таких нанотетраподов на кремниевой подложке [8].

### ***1.1.3. Наноструктурированные углеродные материалы***

Особую роль в науке и технике играют различные наноструктурированные формы углероды, которые еще не нашли широкого применения, однако перспективы их широкого использования не вызывают сомнения. Наиболее известными формы углерода – графен, нанотрубки, фуллерены, наноалмаз.

*Плоский графеновый лист* (рис. 3) обладает рядом интересных свойств. Наблюдение эффекта поля вместе с металлической проводимостью позволяет предположить, что графен может быть интересен в микро и нано – электронике [11].

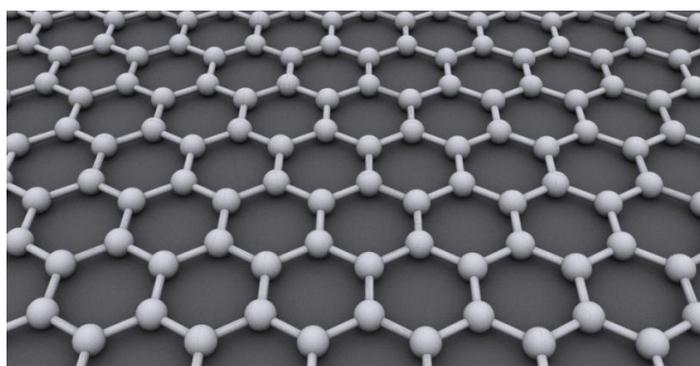


Рис. 3. Идеальная кристаллическая структура графена

В 2011 году был получен гибкий литиевый аккумулятор на основе графеновой бумаги. Такая бумага образована перекрывающимися слоями графена и обладает высокой гибкостью, термостойкостью и высокой удельной электропроводностью. Получившийся легкий аккумулятор превосходит традиционные образцы по сроку службы и удельной электрической емкости, что говорит о больших перспективах коммерческого выпуска подобных накопителей энергии [12].

*Наноалмаз*, представляющий собой тонкую пленку из кристаллитов алмаза с графитом, также может использоваться в электронике, оптике и электрохимических микросистемах. Углеродные пленки из *фуллеренов* и *нанотрубок* также имеют массу технологических применений.

Таким образом, углерод является универсальной строительной единицей, способной создавать самые разнообразные аллотропные формы. При этом, углеродные материалы могут быть получены в виде тонких пленок синтезом из газовой фазы [11]. Синтез, изучение характеристик и свойств наноструктурных материалов является частью *новых и быстро развивающихся областей науки*. Научные исследования и разработки в этой области открывают громадные возможности для научных открытий новых поколений материалов с контролируемыми микроструктурными характеристиками, а так же появления новых устройств и методов их производства [1].

## 1.2. Получение наноструктурированных кристаллов из газовой фазы

Среди наноструктурированных материалов особый интерес представляют различные углеродные материалы. Сегодня существует множество различных способов искусственного синтеза наноструктурированных углеродных материалов. Среди этих методов наиболее высокий уровень структурного совершенства достигается в ходе осаждения углерода из газовой фазы.

Суть метода газофазного химического осаждения заключается в осаждении углеродных пленок из газовой фазы, имеющую углеродсодержащую компоненту, в результате химической реакции на поверхности подложки. Можно выделить *три основных процесса*, протекающих в ходе газофазного химического осаждения [13].

### 1. Активация

На первом этапе происходит образование активных частиц в реакторе. В качестве примера углеродсодержащей компоненты выберем метан. В результате увеличения внутренней энергии молекул углеродсодержащей компоненты газовой фазы происходит образование химически активных радикалов [14]:



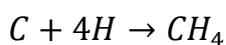
### 2. Химическая кристаллизация

На следующем этапе происходит выделение продуктов взаимодействия. Углеродсодержащие радикалы вступают в химическую реакцию на поверхности подложки и в виде пленки образуется кристаллически упорядоченный или аморфный углерод:



### 3. Переход углерода в газовую фазу

Одновременно с процессом кристаллизации возможен обратный процесс. Уже образовавшийся углерод на подложке взаимодействует с газовой фазой, в результате чего переходит обратно в газовую фазу:



В зависимости от того, какой процесс будет преобладать в ходе синтеза: осаждение углеродной пленки, или обратный переход углерода в газовую фазу, зависит, будет ли происходить формирование углеродного материала или нет.

Преобладание того или иного процесса определяется молярными соотношениями компонент газовой смеси [15].

Молярные соотношения компонент газовой смеси определяют не только скорость процесса осаждения, но и структуру получившейся углеродной пленки. П. Бахманн предложил так называемую  $C - O - H$  диаграмму, позволяющую определить тип углеродного материала, из которого состоит пленка, при различных соотношениях концентраций газовой смеси (рис. 4) [16].

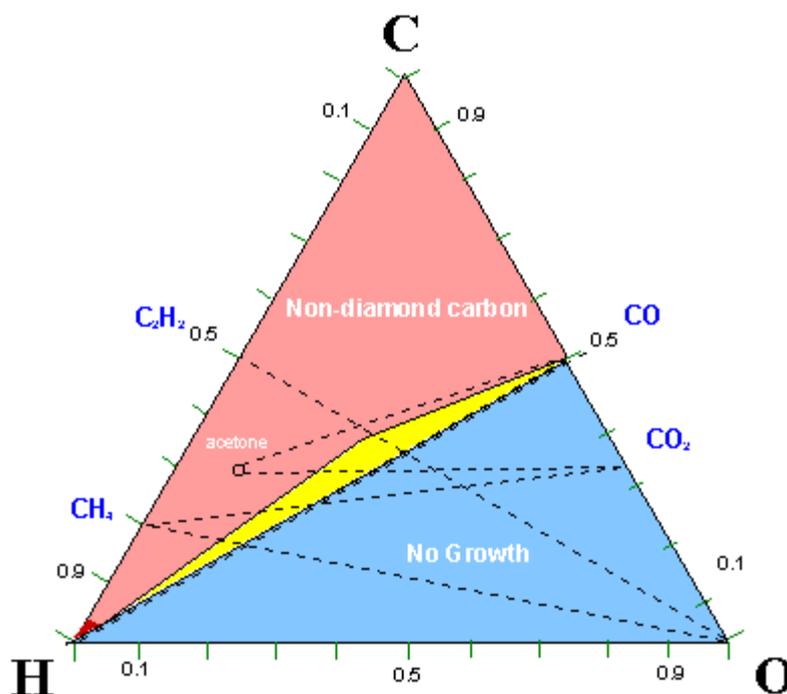


Рис. 4.  $C - O - H$  диаграмма. Голубая область – область отсутствия роста, розовая – область роста неалмазного углерода, желтая – область роста алмазного углерода [17]

Каждая точка треугольника соответствует определенным концентрациям углерода, кислорода и водорода в газовой смеси, определяемыми расстояниями до соответствующих вершин.

Диаграмма делится на три области: зона роста неалмазного углерода, зона роста алмаза и зона отсутствия роста. Таким образом, изменяя концентрационные соотношения между компонентами газовой фазы, можно получать пленки, состоящие из различных форм углерода [15].

Метод газофазного химического осаждения ( $CVD$ ) может быть реализован несколькими способами, главное отличие которых заключается в способе активации газовой фазы [16].

*Термическая активация (активация газовой фазы происходит путем нагрева углеродсодержащей газовой фазы)*

Примерами методов CVD, использующие термическую активацию, являются метод газофазного химического осаждения с активацией горячей нитью (*Hot Filament Enhanced Chemical Vapor Deposition – HFECVD*) и химическая транспортная реакция (*Chemical Transport Reaction – CTR*). Суть метода CTR заключается в испарении нагретого графита и последующем осаждении углерода на более холодном кристалле алмаза.

*Активация электромагнитным полем (газовая фаза активируется за счет электромагнитного поля)*

Для активации газовой смеси используется постоянное или переменное электромагнитное поле. Можно выделить несколько разновидностей методов, использующих такой тип активации:

1) Осаждение в газовой среде, активированной тлеющим разрядом постоянного тока (*Direct Current Discharge Chemical Vapor Deposition – DC-discharge CVD*).

2) Осаждение в потоке плазмы, полученной дуговым разрядом постоянного тока (*Direct Current Arc Jet Chemical Vapor Deposition – DC-arc jet CVD*).

3) Осаждение в газовой среде, активированной переменным полем радиочастотного диапазона (*Radio Frequency Enhanced Chemical Vapor Deposition – RFECVD*).

4) Осаждение в газовой среде, активированной высокочастотным полем (*Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – MPECVD*).

5) Осаждение в газовой среде, активированной лазерным излучением.

Несмотря на многочисленные исследования в области синтеза наноструктурированных материалов, сегодня многие аспекты газофазного химического осаждения остаются малоизученными. Более детальные исследования процесса газофазного химического осаждения позволят оптимизировать технологии синтеза, разрабатывать новые методы осаждения и создавать новые углеродные материалы [15].

## 2. Методика и техника эксперимента

Одной из основных задач курсовой работы была задача экспериментального получения наноструктурированных углеродных пленок. Такие пленки были синтезированы методом газофазного химического осаждения с активацией горячей нитью (*HFECVD*).

### 2.1. Установка химического осаждения углеродных пленок

Процессы газофазного осаждения в плазме в различных вариантах широко используются в настоящее время для синтеза разнообразных материалов. В частности, методика, развитая на кафедре физики полимеров и кристаллов позволяет получать алмазные, наноалмазные, нанографитные пленочные материалы, а также сверхтонкие слои графита, состоящие из нескольких слоев графена.

Как правило, процессы газофазного осаждения характеризуются большим числом параметров, влияющих на формирование материала, включая давление и скорость прокачки газовой смеси, состав газовой смеси, тип активации и его характеристики, температура подложки и другие [11].

На рис. 5 представлен общий вид установки газофазного осаждения с активацией горячей нитью (*HFECVD*), использовавшейся для получения образцов углеродных пленок.



Рис. 5. Фотография установки газофазного осаждения

Установка снабжена системой управления процессом осаждения, системой управления газовыми потоками, которые реализованы в виде специальной программы на ПК. Программа позволяет оператору осуществлять процесс осаждения как в автоматическом режиме по заранее заготовленному рецепту (без возможности изменения параметров во время осаждения), так и в автоматизированном режиме (с возможностью пошагового изменения параметров осаждения).

Установка имеет систему аварийного выключения процесса, позволяющую выключать всю систему нажатием одной кнопки, вынесенной на монитор.

Главным элементом установки является реакционная камера, соединенная с персональным компьютером (ПК) через блок сопряжения. Камера изготовлена из нержавеющей стали и имеет водяное охлаждение стенок (рис. 6).



*Рис. 6. Фотография реакционной камеры установки*

Осаждение углеродных пленок проводится в реакционной камере, наполненной смесью водорода и метана в определенном соотношении при давлении 1 – 10 кПа. Для выполнения этих условий используется форвакуумный насос, а также система подачи газовой смеси. Подача смеси осуществляется из баллонов с сжатым газом ( $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ) и из электролизера ( $H_2$ ).

В центре камеры располагается подложкодержатель, позволяющий проводить осаждение одновременно на нескольких подложках различных размеров (вплоть до 150 мм в диаметре). Над подложкодержателем располагается два металлических держателя, между которыми натянуты 32 тонкие вольфрамовые нити, которые предварительно заготавливаются при помощи специального станка. Вольфрамовые

нити необходимы для активации газовой фазы. В процессе работы установки через нити пропускают электрический ток. Регулируя напряжение на нитях, можно регулировать тепловую мощность, выделяющаяся в камере и, соответственно, температуру реакционной смеси.

#### *Подготовка подложек*

Одним из условий получения углеродных пленок с заданными характеристиками является совпадение геометрических характеристик подложек. Для выполнения этих условий предварительно подложки обрабатываются раствором спирта для удаления следов, грязи и обезжиривания. Далее используются методы механической обработки (шлифовка, полировка) подложки с помощью абразивных материалов. Для увеличения степени нуклеации, удаления оксидного слоя, достижения равномерной шероховатости поверхности лицевую сторону подложки обрабатывают алмазным порошком. После обработки подложки укладываются на подложкодержатель в реакторной камере.

### 3. Результаты экспериментальной работы

В данной работе для синтеза наноструктурированных пленок использовались 7 подложек из различных материалов. Все подложки были предварительно обработаны раствором спирта и пронумерованы. В эксперименте использовались следующие подложки (рис. 7):

№1 – подложка из нержавеющей стали размером 25 × 25 мм.

№2 – подложка из кремния размером 20 × 20 мм, дополнительно обработанная в спиртовом растворе алмазного порошка, помещенном в ультразвуковой ванне.

№3 – подложка из кремния 20 × 20 мм, дополнительно обработанная механически алмазным порошком (механическое натирание).

№4 и №5 – две подложки из никеля размером 10 × 10 мм.

№6 и №7 – две подложки из кремния размером 5 × 20 мм.

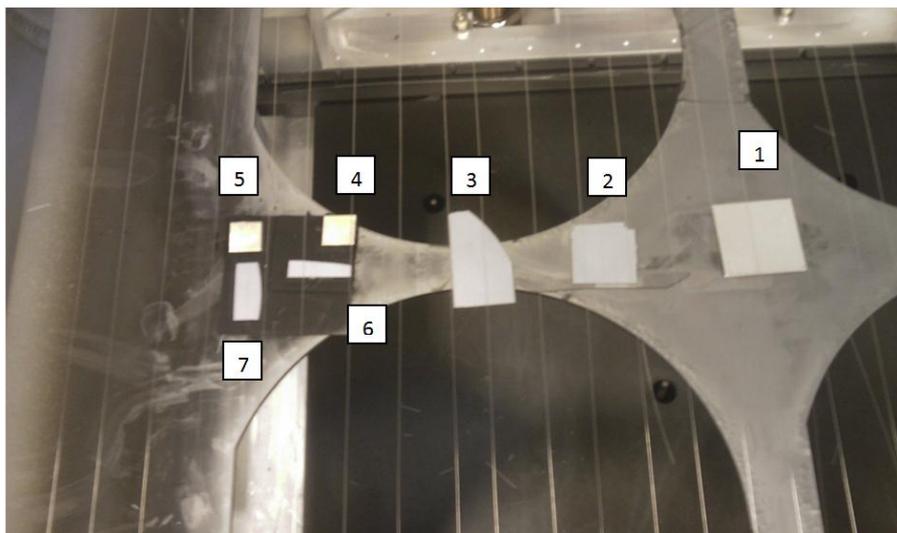


Рис. 7. Фотография расположения подложек на подложкодержателе

Синтез происходил в автоматическом режиме по заранее подготовленному рецепту. Характерные параметры, при которых происходило осаждение:

Давление в камере ~49 Торр

Температура накала нитей ~ 2070 °С

Расход водорода ~1000 см<sup>3</sup>/мин

Расход метана ~27 см<sup>3</sup>/мин

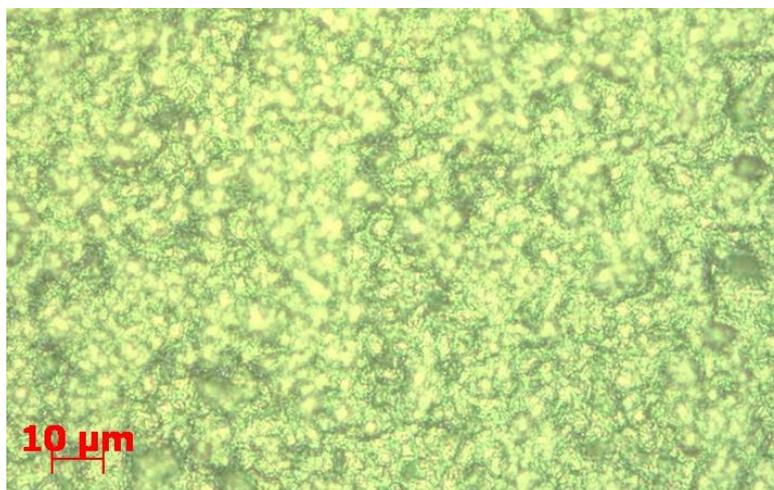
Время осаждения ~ 6 ч



*Рис. 8. Фотография раскаленных вольфрамовых нитей во время синтеза*

По окончании осаждения на поверхности подложек образовались углеродные пленки. Об этом можно судить по изменению цвета поверхности подложек. Металлические подложки приобрели насыщенный черный цвет, кремниевые – темно-серый цвет.

Кремниевый образец №3 был исследован при помощи оптического микроскопа Zeiss AxioPlan 2. Полученное изображение поверхности образца показано на *рис. 9*.



*Рис. 9. Поверхность кремниевой подложки №3 в оптическом микроскопе*

Несмотря на то, что разрешение оптического микроскопа не позволяет исследовать состав и структуру полученной пленки детально, можно сказать, что на поверхности кремниевой подложки образовалась однородная углеродная пленка на большой площади (на площади всей подложки).

## **Выводы**

В данной курсовой работе был проведен литературный обзор нескольких наиболее интересных с научной точки зрения нанокристаллических материалов и методов их синтеза из газовой фазы. Подробно был изучен принцип работы установки, использовавшейся для получения экспериментальных образцов. Также был проведен синтез наноструктурированных кристаллов на поверхности 7 различных подложек, таким образом, была детально изучена методика проведения эксперимента. Иными словами, были выполнены все поставленные задачи и достигнута главная цель работы.

В настоящее время многие аспекты процесса образования наноструктурированных материалов из газовой фазы остаются малоизученными. Тем не менее, метод газофазного химического осаждения (*CVD*) обладает большим потенциалом. Возможность изменения десятков параметров синтеза позволяет более детально изучать механизм газофазного химического осаждения, что делает возможным оптимизацию технологии осаждения, разработку новых методов осаждения и создание новых наноструктурированных материалов.

## **Благодарности**

В заключение хочу выразить глубокую благодарность профессору Александру Николаевичу Образцову за предоставленную им возможность работы в лаборатории.

Хочу выразить благодарность моему научному руководителю Ринату Рамиловичу Исмагилову за научное руководство и неоценимую поддержку в моих начинаниях.

Также хочу поблагодарить Василия Олеговича Борисова за помощь в проведении эксперимента по осаждению наноалмазной пленки с помощью CVD горячей нити.

Хочу сказать спасибо всем сотрудникам лаборатории «Перспективных углеродных материалов» за их помощь и поддержку.

## Список используемой литературы

1. Gleiter, H., *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**(1): p. 1-29.
2. Henglein, A., *Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*. Chemical Reviews, 1989. **89**(8): p. 1861-1873.
3. Лазарук, С.К., Сасинович, Д. А., Кацуба, П. С., Лабунов, В. А., Лешок, А. А., Борисенко, В. Е., *Электролюминесценция наноструктурированного кремния в матрице анодного оксида алюминия*. Физика и техника полупроводников, 2007. **41**(9): стр. 1126-1129.
4. Русин, Н., *Миниатюрный источник энергии на основе карбида кремния*, in доклад на VII Всероссийском молодежном самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике. 2009: Самара.
5. Сресели, О.М., Горячев, Д. Н., *Карбонизированный пористый кремний*. Микросистемная техника, 2003(3): стр. 11-14.
6. Сенников, П.Г., Голубев, С. В., Шашкин, В. И., Пряхин, Д. А., Дроздов, М. Н., Андреев, Б. А., Дроздов, Ю. Н., Кузнецов, А. С., Поль, Х.-Й., *Получение слоев нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением из газовой фазы тетрафторида кремния*. Физика и техника полупроводников, 2009. **43**(7): стр. 1002-1006.
7. Capezzuto, P., Bruno, G., *Plasma surface interactions in the processing of III-V semiconductor materials*. Pure and Applied Chemistry, 1998. **70**(6): p. 1181-1186.
8. Ляпина, О.А., Баранов, А. Н., Панин, Г. Н., Кнотько, А. В., Кононенко, О. В., *Синтез нанотетрапедов ZnO*. Неорганические материалы, 2008. **44**(8): p. 958-965.
9. Соколов, П.С., Баранов, А. Н., Пинус, И. Ю., Ярославцев, А. Б., Никитин, М. И., Алиханян, А. С., *Синтез и изучение механизма формирования наночастиц оксида цинка в солевых матрицах*. Альтернативная энергетика и экология, 2007. **1**(45): стр. 133-134.
10. Гудилин, Е.А., *Микроструктуры новых функциональных материалов. Наноструктурированные материалы*. **1**(4): стр. 10-12.
11. Тюрнина, А.В., *Дипломная работа: КРС спектроскопия графитовых пленок*. 2007, Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова.
12. Gwon, H.K., Hyun-Suk; Lee, Kye Ung; Seo, Dong-Hwa; Park, Yun Chang; Lee, Yun-Sung; Ahn, Byung Tae; Kang, Kisuk, *Flexible energy storage devices based on graphene paper*, in *Energy & Environmental Science*. 2011, The Royal Society of Chemistry. p. 1277-1283.
13. Spitsyn, V.V., *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier, 1994. **3**: p. 403-456.
14. Гусев, А.И., *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. 2005, Москва: ФИЗМАТЛИТ. 416. стр. 53-64.
15. Исмагилов, Р.Р., *Дипломная работа: Получение легированных нанокремниевых материалов*. 2007, Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова.
16. Bachmann, P.K., ed. *General aspects of CVD growth of diamond*. Properties and Growth of Diamond, ed. D. Gordon. 1994: London, UK. p.349-353.
17. Petherbridge, J.R., May, P. W., Ashfold, M. N. R., *Modeling of the gas-phase chemistry in C-H-O gas mixtures for diamond CVD*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(9): p. 5219-5223.