

УДК 546.27:548.736.3:544.023.25

ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫЕ СЛОИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА: PECVD СИНТЕЗ ИЗ ТРИЭТИЛАМИНБОРАНА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ**И.С. Меренков¹, И.А. Касаткин², Е.А. Максимовский¹, Н.И. Алфёрова¹, М.Л. Косинова¹**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: merenkov@niic.nsc.ru

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия**Статья поступила 28 декабря 2016 г.*

Разработана низкотемпературная методика плазмохимического осаждения из газовой фазы наностенок гексагонального нитрида бора, представляющих собой массив листов, вертикально ориентированных относительно подложки Si(100). Впервые для формирования наностенок h-BN использована газовая смесь триэтиламинборана и аммиака. Размеры наностенок составляют 50—250 нм длиной и 10—25 нм толщиной. Методами рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения луча и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проведено исследование структуры борнитридных наностенок. Изучено влияние параметров синтеза — температуры осаждения и времени роста пленки — на химический и фазовый состав, морфологию поверхности, структуру пленок и их оптические свойства.

DOI: 10.15372/JSC20170523

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, наностенки, PECVD, триэтиламинборан.**ВВЕДЕНИЕ**

Графен и другие 2D материалы, такие как дихалькогениды переходных металлов, гексагональный нитрид бора, фосфорен и т.д., привлекают внимание исследователей благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, которые отличаются от их объемного аналога [1, 2]. Оптические, электронные, магнитные и механические свойства 2D материалов определяют области их возможного применения: катализ, устройства электроники, оптоэлектроники и спинтроники; сенсоры, высокоэффективные электроды и нанокompозиты [3—7].

Наноллисты, нанопластины, нанодиски, наночешуйки и т.д. рассматриваются в категории 2D материалов. Оказалось, что наноллисты могут быть ориентированы как параллельно, так и перпендикулярно поверхности подложки. В последнем случае они получили название наностенки. В 2002 г. были впервые получены углеродные наностенки (УНСт), имеющие развитую поверхность и высокое aspectное отношение [8]. К настоящему времени УНСт синтезированы как физическими, так и химическими методами осаждения из газовой фазы [9]. Получены пленки с различной морфологией поверхности: пористые пленки, изолированные, лабиринтоподобные и сильно ветвистые наноллисты. Морфология и структура УНСт зависит от типа подложки, способа ее подготовки и параметров процесса синтеза: геометрии реактора, исходных газов, давления, температуры процесса, скоростей потоков реагентов, способа активации газовой фазы, времени синтеза и т.д. Углеродные наностенки могут иметь различное внутреннее строение: графитовые плоскости толщиной от нескольких слоев графена до десятков наномет-

ров [9] или вертикально ориентированные к подложке слои, состоящие из наноразмерных областей (доменов), имеющих структуру графита [10]. По аналогии с углеродными наностенками предполагалось получение подобных структур и из гексагонального нитрида бора — изоэлектронного и изоструктурного аналога углерода.

Первое сообщение о синтезе вертикально ориентированных наностенок гексагонального нитрида бора (БННСт) было опубликовано семь лет назад [11]. Пленки из БННСт были сформированы на кремниевых подложках с помощью микроволнового плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы смеси $\text{BF}_3\text{—N}_2\text{—H}_2$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные БННСт были толщиной $5\text{—}20\text{ нм}$ и длиной $0,28\text{—}2,9\text{ мкм}$. Авторы отметили, что форма, размер, толщина, плотность и расположение наностенок h-BN в значительной степени контролируется условиями синтеза.

БННСт также были синтезированы на кремниевых подложках по традиционной технологии CVD из газовой смеси $\text{BCl}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{—N}_2$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Полученные БННСт продемонстрировали супергидрофобность и имели в спектре катодoluminesценции полосу излучения в ультрафиолетовой области. Pakdel и др. [13—15] систематически изучали синтез вертикальных наноллистов h-BN из смеси B+MgO+FeO и NH_3 на подложках Si/SiO₂ при температуре $1000\text{—}1300\text{ }^\circ\text{C}$. Большинство полученных БННСт были толщиной менее 5 нм . Авторы исследовали гидрофобность пленок и установили, что изменение морфологии поверхности обеспечивает широкий диапазон углов контакта с водой от ~ 51 до $\sim 159^\circ$.

В отличие от вышеперечисленных высокотемпературных способов CVD синтеза, наностенки h-BN также были синтезированы на различных подложках (кремний, сапфир, кварцевое стекло) магнетронным распылением мишени BN в атмосфере Ar, N₂ и H₂ при более низких температурах ($T > 500\text{ }^\circ\text{C}$) [16, 17]. В наших предыдущих работах [18, 19] было показано, что понизить температуру синтеза наностенок h-BN можно при использовании в качестве исходного вещества боразина $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ в смеси с аммиаком в плазмостимулированном процессе CVD. Исследования структуры БННСт методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения луча (GIXRD) показали, что БННСт состоят из аморфной фазы и нанокристаллической фазы h-BN.

В настоящее время ведется поиск методов получения БННСт при низких температурах синтеза. Поэтому актуальным является использование борорганических соединений как предшественников в PECVD процессах формирования борнитридных наностенок. Цель настоящей работы — разработка нового процесса синтеза наностенок h-BN с использованием триэтилaminборана и выявление зависимости их состава, структуры и оптических свойств от условий синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки нитрида бора синтезировали методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием триэтиламинборана ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N—BH}_3$, ТЭАБ) и аммиака в качестве исходной смеси. Подробное описание установки приведено в работе [18]. Возбуждение ВЧ-разряда осуществляли с помощью генератора Comdel CB300 (частота $13,56\text{ МГц}$). Температуру синтеза варьировали в интервале $100\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$. Пленки осаждались на подложки из монокристаллического кремния Si(100) и кварцевого стекла, прошедшие предварительную химическую обработку (обезжиривание, травление в растворах $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HCl—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ и HF). Исходное вещество находилось в термостатированном источнике при $20\text{ }^\circ\text{C}$. Значения парциальных давлений ТЭАБ и аммиака в системе составляли $1,3 \cdot 10^{-2}$ Торр, мощность плазмы 20 Вт и поддерживались постоянными для всей серии экспериментов.

Толщину пленок и показатель преломления рассчитывали из данных эллипсометрии, полученных на эллипсометре ЛЭФ-3М при семи углах падения света: от 50 до 80° . В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны $632,8\text{ нм}$. Определение природы химических связей атомов в пленках осуществляли методом ИК Фурье-спектроскопии. ИК Фурье спектры поглощения регистрировали в диапазоне $200\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ на двухлучевом

спектрофотометре SCIMITAR FTS 2000. Изображение поверхности пленок и результаты элементного анализа получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL GSM6700 с приставкой EX23000BU. Спектры пропускания света через структуру пленка/кварцевое стекло получены на спектрофотометре Shimadzu 3101PC в диапазоне длин волн от 190 до 3200 нм. Изображение поперечного сечения структуры пленка/Si(100) и электронограмма получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2200FS. Дифракционные исследования полученных пленок выполняли на высокоразрешающем дифрактометре Bruker D8 Discover в асимметричном режиме съемки под скользящим углом $\omega = 1^\circ$. Использовали излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 0,154184$ нм. Анализ данных проводили с помощью программного пакета TOPAS 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что осаждение на подложки Si(100) при низких температурах (100–200 °С) приводит к получению пленок с равномерной гладкой поверхностью без выраженных особенностей (рис. 1, *a*). При температуре осаждения 400–600 °С морфология образца резко изменяется, наблюдаются вытянутые чешуеподобные частицы длиной 50–250 нм и толщиной 10–25 нм (см. рис. 1, *в*). На СЭМ-изображении пленки, осажденной при температуре 300 °С, можно наблюдать слабовыраженные вытянутые частицы, которые, по всей видимости, являются неполностью сформированными наностенками (см. рис. 1, *б*). Толщина h-BN наностенок, полученных в высокотемпературном диапазоне (700 °С), имеет меньшую величину. Плотность расположения БННСт (толщина пленок на рис. 1, *б*, *в* и *г* составляла 250–300 нм), которая показывает количество наностенок на единицу площади, также имеет меньшее значение при 700 °С в сравнении с образцами, полученными в интервале температур 400–600 °С. Стоит отметить, что наностенки, синтезированные при 700 °С, практически не имеют точек соприкосновения с соседними наностенками, т.е. они являются свободно стоящими. Аналогичную зависимость изменения морфологии поверхности от температуры наблюдали при синтезе h-BN наностенок из смеси боразина и аммиака [18]. Однако свободно стоящие наностенки при использовании боразина получены не были.

На рис. 2 представлена зависимость морфологии наностенок от времени роста. Время синтеза варьировали от 10 до 120 мин. При минимальном времени осаждения на микрофотографии

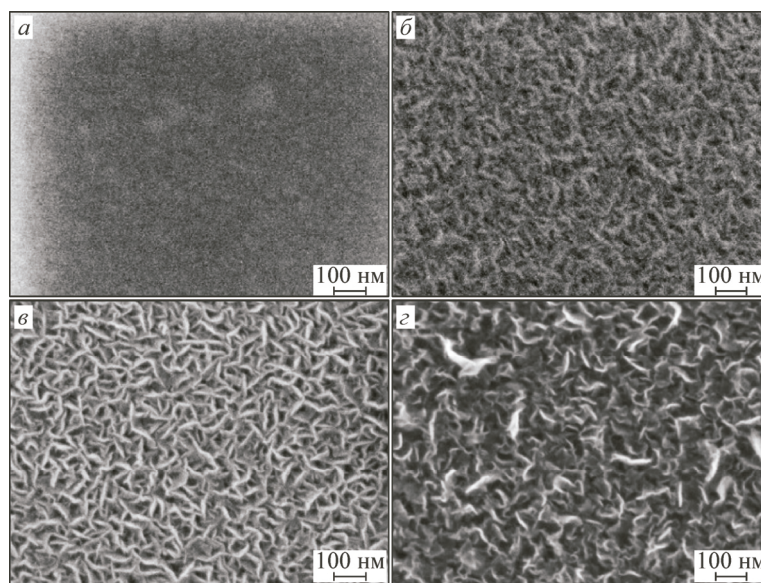


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 100–200 (*a*), 300 (*б*), 400–600 (*в*) и 700 °С (*г*)

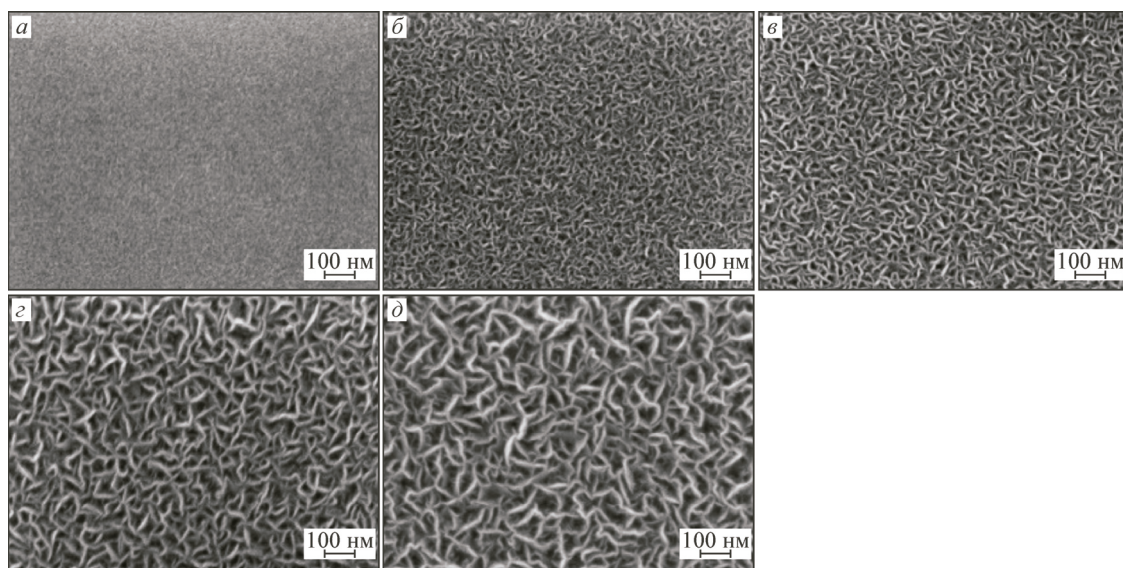


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 400 °С в течение 10 (а), 20 (б), 30 (в), 60 (г) и 120 мин (д)

поверхности наблюдаются вытянутые частицы толщиной менее 5 нм, которые, по-видимому, являются зародышами борнитридных наностенок. Увеличение продолжительности эксперимента приводит к росту как размеров самих наностенок, так и расстояния между ними.

ИК спектры низкотемпературных образцов представлены широкими полосами поглощения с максимумами при 1100, 1380, 1650 и 3300 см^{-1} . Интерпретация ИК спектров проведена на основании литературных данных [20–22]. Внутриплоскостным валентным колебаниям связи В—N в h-BN соответствует полоса в ИК спектрах при 1380 см^{-1} . Полосы поглощения при 1100 и 1650 см^{-1} могут быть отнесены валентным колебаниям связи С—N, а также В—С. Широкая полоса в интервале 2900–3600 см^{-1} является суперпозицией пиков поглощения, соответствующих валентным колебаниям водородсодержащих связей С—Н и N—H, а также O—H. Наличие широких низкоинтенсивных полос поглощения может свидетельствовать о низком структурном упорядочении и полимероподобности пленок, полученных в интервале температур 100–200 °С. По мнению авторов работы [23], осаждение полимероподобных пленок при низких температурах связано с низкой степенью разложения предшественника. Также в нашем случае, по данным ИК спектроскопии, в пленках сохраняются связи С—N, которые наряду со связями В—N и С—H присутствовали и в молекуле триэтиламинборана. Стоит отметить отсутствие в ИК спектрах полосы поглощения при 780 см^{-1} , которая соответствует внеплоскостным колебаниям связи В—N в h-BN, что указывает на получение турбостратного нитрида бора, характерного для аморфных пленок [24].

ИК спектры образцов (рис. 3, а), полученных при температурах выше 300 °С, состоят из двух полос поглощения: низко- при 780 см^{-1} и высокоинтенсивной при 1370 см^{-1} . Обе эти полосы являются характеристичными для гексагонального нитрида бора [20]. Наличие полосы поглощения при 780 см^{-1} указывает на структурную упорядоченность слоев h-BN. С ростом температуры осаждения ИК спектры наностенок не претерпевают видимых изменений. Также стоит отметить, что в ИК спектрах БННСт не наблюдаются полосы поглощения, связанные с колебаниями водородсодержащих связей N—H, С—H и С—N. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении температуры синтеза от 200 до 300 °С происходят значительные изменения в механизме роста, приводящие к изменению состава и образованию вертикально ориентированных структур. Одной из причин происходящих трансформаций может быть изменение степени разложения предшественника с ростом температуры. При низких температурах синтеза разложение предшественника происходит в меньшей степени, в результате чего образуются

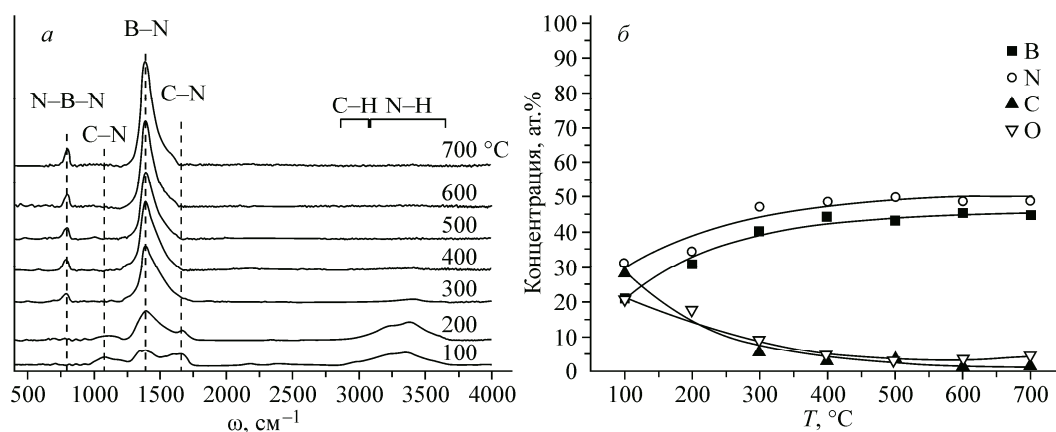


Рис. 3. ИК спектры (а) и концентрация элементов (б) в пленках h-BN, полученных при разных температурах

полимероподобные пленки, содержащие те же связи, что и в исходной молекуле ТЭАБ. Повышение температуры ведет к увеличению степени разложения предшественника и, следовательно, изменению механизма роста.

На рис. 3, б представлены температурные зависимости изменения концентраций элементов, содержащихся в синтезированных образцах. Основными компонентами являются атомы бора и азота, соотношение которых близко к 1:1 с учетом ошибки метода определения. В образцах, полученных при температурах 100—200 $^{\circ}\text{C}$, наблюдается высокое содержание атомов углерода и кислорода, что, как описано выше, может быть связано с малой степенью разложения предшественника и образованием полимероподобных пленок. С ростом температуры концентрация этих элементов резко уменьшается вплоть до примесных значений при температуре осаждения выше 300 $^{\circ}\text{C}$. В интервале температур синтеза 400—700 $^{\circ}\text{C}$ не обнаружено значимых изменений концентраций элементов. Этот факт согласуется с данными ИК спектроскопии. Наличие атомов углерода и кислорода в данных образцах может быть связано с адсорбцией молекул углеводородов и воды на развитой поверхности h-BN наностенок при хранении образцов на воздухе. Скорость роста пленок нитрида бора сильно зависит от температуры синтеза (рис. 4, а). При минимальной температуре осаждения скорость роста максимальна и достигает значения 22 нм/мин. С увеличением температуры происходит резкое уменьшение скорости роста до 6 нм/мин при 200—300 $^{\circ}\text{C}$ и далее до 4 нм/мин при 400 $^{\circ}\text{C}$. При температурах осаждения выше 400 $^{\circ}\text{C}$ скорость роста постоянна в исследуемом температурном диапазоне. Также в этом температурном диапазоне показатель преломления имеет постоянное значение (см. рис. 4, б), которое составляет $1,63 \pm 0,04$, что связано с постоянством состава пленок. Данное значение совпадает с ранее полученным значением n для борнитридных наностенок, синтезированных из боразина.

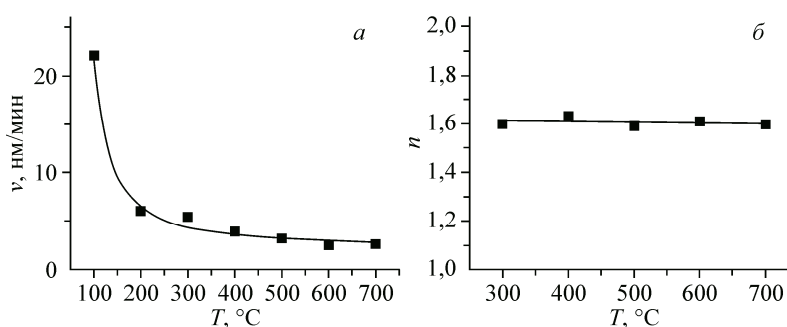


Рис. 4. Температурные зависимости скорости роста (а) и показателя преломления (б) пленок h-BN

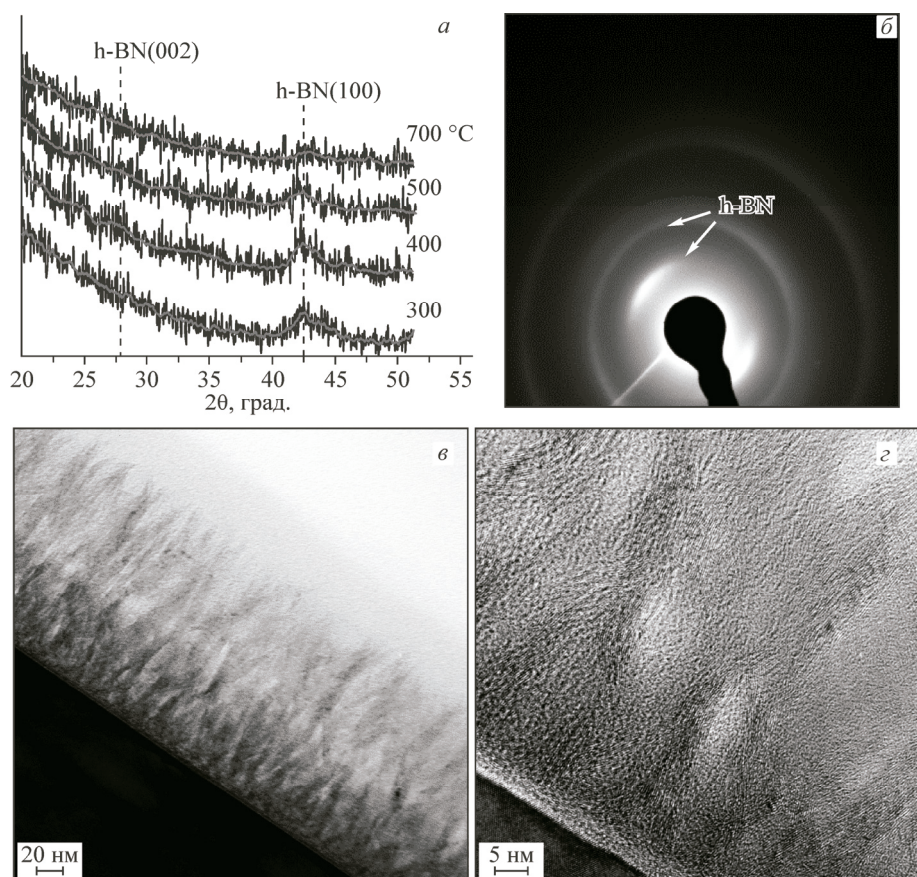


Рис. 5. Дифрактограммы наностенок h-BN, полученных при разных температурах (а). Электронограмма (б) и ПЭМ-изображения (в, г) наностенок h-BN, синтезированных при 400 °С

Исследование структуры наностенок h-BN было проведено с помощью методов рентгенофазового анализа при скользящем угле падения и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 5, а приведены дифрактограммы для образцов, полученных в интервале температур 300—700 °С. На всех дифрактограммах наблюдается наличие одного уширенного рефлекса при $2\theta = 42,5^\circ$, который соответствует дифракции на семействе плоскостей (100) в гексагональном нитриде бора. Интенсивность рефлекса уменьшается с ростом температуры осаждения, что является следствием образования нанокристаллов меньшего диаметра при больших температурах синтеза. Эта закономерность подтверждается данными СЭМ, где при максимальной температуре осаждения наблюдали наностенки меньшей толщины. Максимальная интенсивность рефлекса достигается в дифрактограммах образцов, синтезированных при 300 и 400 °С. Размер нанокристаллов, рассчитанный из данных РФА, для этих образцов составляет 5—10 нм. Также стоит отметить, что в данном случае на дифрактограммах отсутствует самый интенсивный рефлекс h-BN (002) при $25,9^\circ$, который был обнаружен в ранее исследованных БННСт, синтезированных из боразина [19]. Этот факт объясняется тем, что в случае синтеза из боразина наностенки состояли из хаотично ориентированных нанокристаллов, а в данном случае отсутствие рефлекса h-BN (002) может свидетельствовать о наличии определенной ориентации нанокристаллов и, вероятно, другом строении наностенок.

Более детальный анализ структуры наностенок h-BN, полученных при 400 °С, был выполнен методом ПЭМ. На рис. 5, в и г изображен поперечный срез БННСт, которые состоят из вертикально ориентированных объектов, поднимающихся от поверхности подложки. Каждый объект имеет толщину до 20 нм и состоит из стопки слоев h-BN. Электронная дифракция локальной

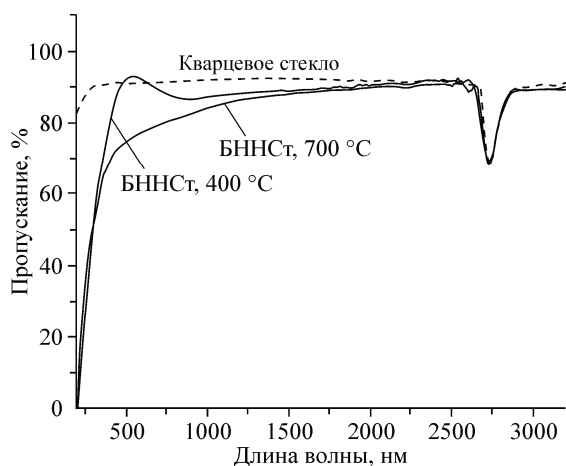


Рис. 6. Спектры пропускания света h-BN наностенок, полученных при температуре 400 и 700 °C

области (см. рис. 5, б) подтверждает наличие вертикально ориентированных нанокристаллов. Максимальное отклонение направления роста наностенок от нормали к поверхности подложки не превышает 20°. Таким образом, строение наностенок h-BN, полученных из триэтиламинборана, принципиально отличается от структуры БННСт, синтезированных из боразина. Как было описано ранее, в случае боразина наностенки состоят из хаотично ориентированных нанокристаллов h-BN, в то время как в случае ТАЭБ — из вертикально ориентированных слоев h-BN. Подобное строение имели борнитридные наностенки, полученные другими исследовательскими группами [11, 16]. Важной особенностью настоящей работы является то, что наностенки, состоящие из слоев h-BN, были синтезированы при минимальной температуре по сравнению с представленной в литературе для методов CVD — 400 °C. Самая низкая температура получения БННСт в других CVD-процессах составляла 800 °C.

Граница раздела пленка/подложка (см. рис. 5, г) состоит из промежуточного аморфного слоя толщиной 3—5 нм, который является характерной особенностью при росте h-BN наностенок на подложке Si(100). На поверхности переходного слоя наблюдается рост слоев h-BN, параллельных подложке. Впоследствии данные слои изгибаются и приобретают вертикальную ориентацию, продолжая рост в перпендикулярном к подложке направлении. Анализ литературных данных показал, что начальная стадия роста наностенок на подложке Si(100) не зависит от структуры и состава предшественника.

Исследование оптических свойств наностенок, полученных при температурах 400 и 700 °C, показало, что они обладают высокой прозрачностью (>70 %) в диапазоне длин волн 300—3200 нм и пик поглощения в УФ области спектра до 300 нм (рис. 6). Пик пропускания в области длины волны 500 нм связан с интерференцией в образце. БННСт, синтезированные при высокой температуре, демонстрируют более низкую прозрачность в диапазоне длин 350—1200 нм в сравнении с образцами, полученными при 400 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вертикально ориентированные слои (наностенки) гексагонального нитрида бора синтезированы при низких температурах (400—600 °C) методом плазмохимического осаждения из газовой фазы из смеси триэтиламинборана и аммиака. Осаждение при более низких температурах (<200 °C) приводит к получению полимероподобных пленок с гладкой поверхностью и высоким содержанием, помимо атомов бора и азота, атомов углерода и кислорода. Отдельно стоящие наностенки могут быть получены при 700 °C. БННСт состоят из слоев h-BN. Граница раздела пленка/подложка образована переходным аморфным слоем толщиной до 5 нм, на поверхности которого начинается рост слоев h-BN, ориентированных параллельно подложке. В дальнейшем эти слои изгибаются и приобретают перпендикулярную ориентацию, образуя наностенку. Варьирование времени осаждения приводит также к получению пленок разной морфологии. Наноразмерные зародыши, формирующиеся на начальном этапе роста, увеличивают свои размеры с течением времени. Также при увеличении времени синтеза возрастает расстояние между наностенками. Изучение оптических свойств наностенок h-BN в широком диапазоне длин волн показало, что они обладают высокой прозрачностью (>70 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Advanced 2D Materials.* / Eds. A. Tiwari and M. Syväjärvi. – Wiley, 2016.
2. *Aliofkhaezrai M., Ali N.* Two-Dimensional Nanostructures. – CRC Press, 2012.
3. *Gupta A., Sakthivel T., Seal S.* // *Prog. Mater. Sci.* – 2015. – **73**. – P. 44.
4. *Houssa M., Dimoulas A., Molle A.* 2D Materials for Nanoelectronics. Series in Materials Science and Engineering. – CRC Press, 2016.
5. *Luo B., Liu G., Wang L.* // *Nanoscale.* – 2016. – **8**, N 13. – P. 6904.
6. *Gadipelli S., Guo Z.X.* // *Prog. Mater. Sci.* – 2015. – **69**. – P. 1.
7. *Кривенко А.Г., Комарова Н.С., Стенина Е.В. и др.* // *Электрохимия.* – 2015. – **51**, № 10. – С. 1090.
8. *Wu Y., Qiao P., Chong T. et al.* // *Adv. Mater.* – 2002. – **14**, N 1. – P. 64.
9. *Hiramatsu M., Hori M.* Carbon nanowalls: Synthesis and emerging applications. – New York: Springer Wien, 2010.
10. *Kobayashi K., Tanimura M., Nakai H. et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2007. – **101**, N 9. – P. 094306.
11. *Yu J., Qin L., Hao Y. et al.* // *ACS Nano.* – 2010. – **4**, N 1. – P. 414.
12. *Zhang C., Hao X., Wu Y. et al.* // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – **47**, N 9. – P. 2277.
13. *Pakdel A., Bando Y., Shtansky D. et al.* // *Surf. Innov.* – 2013. – **1**, N 1. – P. 32.
14. *Pakdel A., Zhi C., Bando Y. et al.* // *ACS Nano.* – 2011. – **5**, N 8. – P. 6507.
15. *Pakdel A., Wang X., Zhi C. et al.* // *J. Mater. Chem.* – 2012. – **22**, N 11. – P. 4818.
16. *BenMoussa B., D'Haen J., Borschel C. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – **45**, N 13. – P. 135302.
17. *Hoang D.-Q., Pobedinskas P., Nicley S.S. et al.* // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – **16**, N 7. – P. 3699.
18. *Меренков И.С., Косинова М.Л., Ермакова Е.Н. и др.* // *Неорган. материалы.* – 2015. – **51**, № 11. – С. 1183.
19. *Меренков И.С., Касаткин И.А., Косинова М.Л.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **56**, № 6. – С. 1227.
20. *Geick R., Perry C.H., Rupprecht G.* // *Phys. Rev. B.* – 1966. – **146**, N 2. – P. 543.
21. *Shirai K., Emura S., Gonda S.* // *J. Appl. Phys.* – 1995. – **78**, N 5. – P. 3392.
22. *Sulyaeva V.S., Rumyantsev Y.M., Kesler V.G. et al.* // *Thin Solid Films.* – 2015. – **581**. – P. 59.
23. *Ермакова Е.Н., Кеслер В.Г., Румянцев Ю.М. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 3. – С. 486.
24. *Demin V.N., Asanov I.P., Akkerman Z.L.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2000. – **18**, N 1. – P. 94.