

Виготовлення нанокабелів BN—SiC методом CVD, їх структура та морфологія

П. М. Силенко, А. М. Шлапак, О. Ф. Пилипчук, П. М. Дьячков,
Ю. М. Солонін

Проведено розрахунки залежності потенціалу Гіббса від температури для різних реакцій синтезу BN. В результаті дослідження процесу синтезу покриттів BN на поверхні нановолокон SiC методом хімічного газофазного осадження розроблено методику формування покриттів BN із нетоксичних вихідних матеріалів і визначено, що оптимальною є температура синтезу 1300 °С. Дослідження нанокабелів BN—SiC методом просвічуючої електронної мікроскопії показали, що товщина покриттів становить 10—20 нм, а сформований шар покриття є гексагональним.

Вступ

До відкритих у 1991 році вуглецевих нанотрубок (ВНТ) був проявлений великий інтерес дослідників із-за їх унікальних електронних, механічних та термічних властивостей. Одностінні ВНТ, як правило, мають діаметр приблизно 1 нм і за своїми властивостями можуть бути або металевими або напівпровідниковими. Одержання ВНТ викликало велику кількість експериментальних досліджень властивостей цих структур і конструювання з їх використанням різноманітних молекулярних електронних пристроїв: нанотранзисторів, нанодіодів, наносвітлодіодів, електромеханічних наноперетворювачів, а також дисплеїв, сенсорів і т. д. [1].

В той же час поки що не вдається синтезувати ВНТ необхідної провідності, тому створювати електронні прилади з використанням таких нанотрубок дуже складно. Розробники електронних приладів вважають більш перспективними інші нанорозмірні матеріали, такі як напівпровідникові нанопроводи та нанотрубки. Такими матеріалами можуть бути нанотрубки, нановолокна та нанокабелі карбїду кремнію (SiC) та нітриду бору (BN).

Ще в 1994 р. за допомогою квантово-хімічних розрахунків методом сильного зв'язку було передбачено існування, стійкість і основні електронні властивості тубуленів на основі гексагонального BN. Роком пізніше нанотрубки BN були синтезовані в лабораторних умовах.

Нанотрубки, нановолокна та нанокабелі BN, так як і ВНТ, викликають підвищений інтерес науковців, адже обидва матеріали мають потенційно унікальні властивості для конструкційного та електронного застосування. І хоч нанотрубки BN, як і ВНТ, мають дуже високе значення модуля Юнга, в той же час вони мають і таку суттєву перевагу, як високу теплову стійкість. Крім того, нанотрубки нітриду бору (ННБ) є ізолятором з шириною забороненої зони 5,5 eV незалежно від їх розмірів, в той час як ВНТ є або провідниками або напівпровідниками.

© П. М. Силенко, А. М. Шлапак, О. Ф. Пилипчук, П. М. Дьячков,
Ю. М. Солонін, 2009

Вперше нанотрубки BN були синтезовані американськими вченими в 1995 році [2]. Автори цієї роботи виготовили багатостінні нанотрубки з внутрішнім діаметром від 1 до 3 нм і довжиною до 200 нм. Нанотрубки одержували в дуговому разряді між вольфрамовим стержнем, що містив нітрид бору, та мідним електродом, який охолоджували. З тих пір і до цього часу інтерес до нанотрубок BN не зменшується, про що свідчить значна кількість публікацій в останні роки, наприклад [3—7].

Для виготовлення нанотрубок BN використовують також інші методи. Так, в роботі [8] багатостінні нанотрубки BN одержували в такій послідовності: спочатку розмелювали аморфний бор в кульовому млині в середовищі аміаку на протязі 150 год, а потім отриманий нанопорошок BN відпалювали в трубчатій печі в середовищі аміаку на протязі декількох годин. В результаті таких процедур були виготовлені нанотрубки BN, діаметр яких становив менше 10 нм, а довжина складала декілька мікрометрів.

Нанотрубки BN одержують також методом карботермічного відновлення [9]. Автори цієї роботи синтезували різноманітні частинки BN (в тому числі і нанотрубки) методом карботермічного відновлення оксиду бору в середовищі азоту з використанням сахарози як джерела вуглецю. Автори роботи [10] отримували нанотрубки BN методом хімічного газофазного осадження (CVD), використовуючи BCl_3 та NH_3 як реагенти та мезопористий SiO_2 як підкладку.

Окрім нанотрубок, в літературі було повідомлено також про синтез нановолокон BN [11]. Автори цієї роботи отримували нановолокна BN в результаті реакції між сумішшю газів N_2 та NH_3 та нанорозмірного порошку $\alpha\text{-FeV}$ при температурі 1100 °C.

Перспективними з точки зору розширення функціональних можливостей нановолокон є нанокабелі, зовнішнім шаром яких є BN. Ще в 2001 р. японські науковці розробили метод виготовлення нанокабелів, серцевиною яких був сплав Fe та Ni, а оболочкою — нанотрубка BN [12]. На думку авторів, такі нанокompatитні волоконні структури можуть бути використані в наноелектроніці, для створення нанорозмірних термостатів та в якості магнітних накопичувачів.

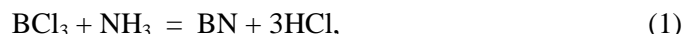
Пізніше в декількох роботах з'явилася інформація про синтез нанокабелів BN—SiC. Так, автори роботи [13] одержували нанокабелі BN—SiC за рахунок взаємодії B_2O_3 та азоту в присутності каталізатору Ni—C при температурі 1400 °C. В роботі [14] покриття BN формували на нановолокнах SiC, нагріваючі порошок турбостратного BN в середовищі чистого аргону до температури 1200 °C. В роботі [4] покриття BN отримували на поверхні порошку та волокон SiC методом карботермічного азотування в такій послідовності: на поверхні порошку та волокон SiC формували шар вуглецю екстракцією Si хлором, потім просочували борною кислотою і, нарешті, азотували в аміаку при атмосферному тиску.

Завдяки високій хімічній стабільності BN нанокабелі BN—SiC можуть бути використані для зменшення взаємодії між арматурою і матрицею в високотемпературних волоконних композитах в порівнянні з арматурою із нановолокон SiC.

В роботі [15] запропоновано використовувати такі нанокабелі для створення надвисокочастотних ультразвукових дефектоскопів, які зможуть виявляти в конструкціях не лише мікро-, а також і нанотріщини. До цього часу питанням дослідження синтезу, властивостей та застосування нанокабелів BN—SiC в світовій практиці приділяється недостатньо уваги, тому в експериментальній частині роботи наші зусилля були зосереджені на розробці ефективних, в тому числі нових, способів виготовлення нанокабелів BN—SiC.

Термодинамічний аналіз реакцій синтезу BN

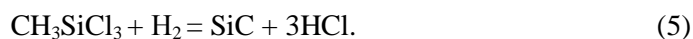
Для визначення найбільш прийнятних реакцій для синтезу BN спочатку розраховували залежність потенціалу Гіббса від температури для таких реакцій:



Результати розрахунків зображені на рис. 1. Як видно на рис. 1, значення ΔG для перших трьох реакцій при температурах, вищих за кімнатну, від'ємні, а отже термодинамічних обмежень в проходженні таких реакцій немає. В той же час значення ΔG для прямого синтезу BN, у разі використання азоту при температурах, вищих 1200 K, реакція (4) проходить не може.

Експериментальна частина

Експериментальні дослідження по формуванню нанокабелів BN—SiC проводили в два етапи. Спочатку синтезували нановолокна SiC піролізом метилтрихлорсилану (CH_3SiCl_3) в атмосфері водню та з застосуванням Fe-каталізатора згідно з реакцією



Після синтезу нановолокон SiC в реактор впускали парогазову суміш $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$ для формування шару BN на нановолокнах SiC згідно з рівнянням (1). Експерименти по синтезу SiC та BN проводили на установці,

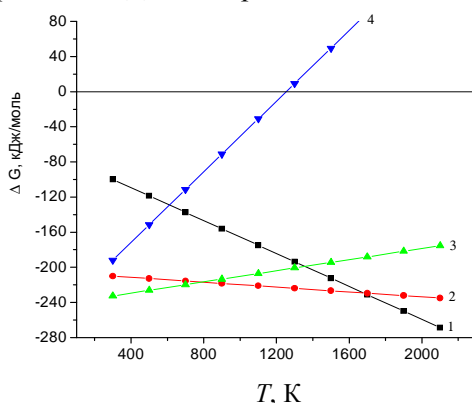


схема якої наведена на рис. 2 (схема пристрою для підготовки парогазової суміші не показана).

Синтез як нановолокон SiC, так і покриття BN здійснювали при атмосферному тиску. Як транспорт-

Рис. 1. Залежності потенціалу Гіббса ΔG від температури для реакцій (1)—(4).

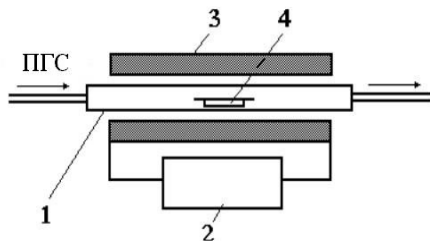


Рис. 2. Схема установки для синтезу волоконних структур: 1 — кварцовий реактор; 2 — блок електроживлення; 3 — трубчаста пічка; 4 — фарфоровий човник.

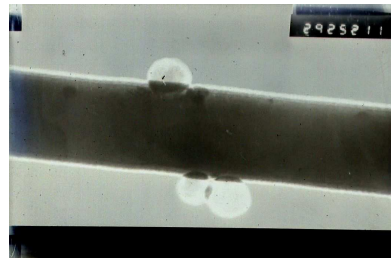


Рис. 3. ТЕМ-зображення нанокабеля BN—SiC.

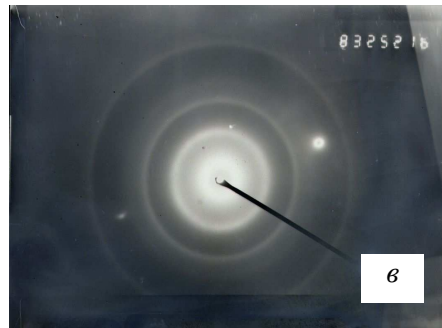
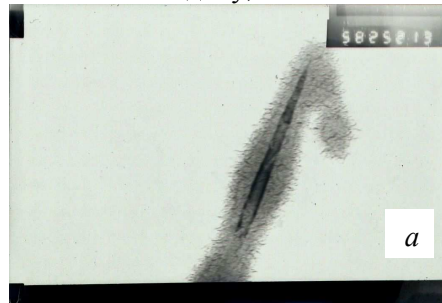
ний газ використовували аргон. Продукти синтезу досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ, JCM 100СХ, Японія).

Синтез BN проводили за реакцією (1) без застосування каталізаторів. Як показали ТЕМ-дослідження нановолокон SiC, що були вийняті з реактора після синтезу при температурі 1100 °С, на їх поверхні був сформований рівномірний шар BN (рис. 3), товщина якого становила 6—8 нм, тобто нами були виготовлені нанокабелі BN—SiC. Окрім рівномірного шару BN на поверхні нановолокон SiC, в окремих випадках спостерігали також кульки із BN. Такі ж кульки на нанотрубках фіксували і автори роботи [14], які синтезували нанотрубки BN із таких реагентів: B, MgO, NH₃.

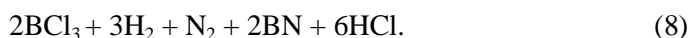
В продуктах синтезу, окрім нанокабелів BN—SiC, були виявлені також і конусоподібні нанотрубки BN з дуже розвиненою поверхнею (рис. 4). В роботі [16] також були синтезовані подібні наноструктури (рис. 5) і показано, що такі нанотрубки є ефективними накопичувачами водню. Розрахунок мікроелектронограми показав, що синтезований BN є гексагональним.

В даній роботі нами розроблено також методику, в якій замість дефіцитного та токсичного трихлориду бору в якості джерела бору застосовували неперервні волокна бору. Суть методики полягає в наступному. Трихлорид бору синте-

Рис. 4. ТЕМ-зображення конусоподібних нанотрбок BN з розвиненою поверхнею (а, б) та електронограма нанотрубки (в).



зували в реакторі безпосередньо до його взаємодії з аміаком. Для цього було використано наступні реакції:



Реакція (6), що необхідна для утворення хлору, проходить в спеціально розробленому пристрої (рис. 6). Утворення хлору відбувається в такій послідовності. Соляна кислота з ємності 1 поступає в реактор, де взаємодіє з KMnO_4 , утворюючи хлор. В патрубок 3 подається транспортний газ азот, який захоплює хлор і через випускний патрубок 4 надходить в реактор синтезу покриття BN.

Проведені дослідження по формуванню покриттів BN за цією методикою показали, що оптимальною є температура синтезу $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Результати дослідження синтезу шару BN на трансмісійному електронному мікроскопі на нановолокнах SiC наведені на рис. 7. Як видно на рис. 7, нановолокно SiC (на фотографії білого кольору) рівномірно вкрите досить товстим ($\approx 14\text{--}18\text{ нм}$) шаром BN. Розрахунок мікроелектронограми показав, що на поверхні сформований шар гексагонального BN. Отже, запропонована методика є досить ефективною, має суттєві переваги перед способом виготовлення покриття BN з трихлориду бору та аміаку і може бути успішно використана для виготовлення нанокабелів BN—SiC.

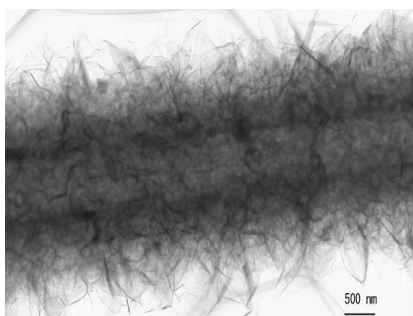


Рис. 5. ТЕМ-зображення нанотрубок BN з розвинутою поверхнею, що отримані в роботі [16].

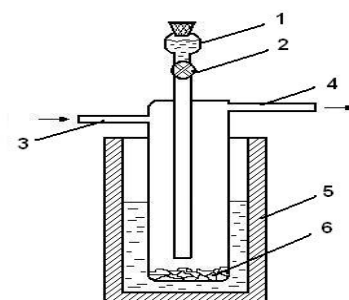


Рис. 6. Схема пристрою для утворення хлору: 1 — ємність з HCl ; 2 — регулюючий кран; 3, 4 — відповідно впускний та випускний патрубки реактора; 5 — термостат; 6 — KMnO_4 .

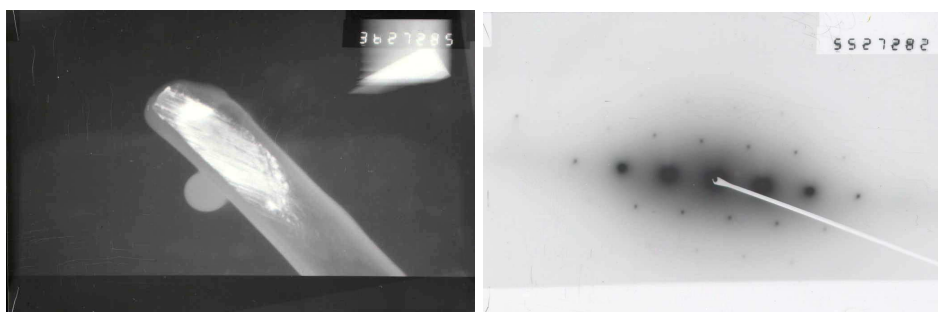


Рис. 7. ТЕМ-зображення та мікроелектронограма нанокабеля BN—SiC.

Висновки

Вперше одержано покриття BN на поверхні нановолокон SiC із недефіцитних і нетоксичних реагентів (KMnO₄, HCl, B). На поверхні нановолокон SiC сформований рівномірний шар гексагонального BN.

Робота виконана в рамках Міжнародного україно-російського проекту і підтримана грантами Президії НАН України (026-08a) та РФФД (08-08-90411).

Автори вдячні старшому науковому співробітнику Даниленку М. І. за проведені дослідження нанокабелів BN методом просвічуючої електронної мікроскопії.

1. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. — М.: Бинум, 2006. — 293 с.
2. Chopra N. G., Luyren R. J., Cherry K. et al. Boron nitride nanotubes // Science, New Series. — 1995. — **269**. — P. 966—967.
3. Zhu Ying-Chun, Bando Yoshio, Xue Dong-Feng et al. Insulating tubular BN sheathing on semiconducting nanowires // J. of the Amer. Chem. Society. — 2003. — **125**(47). — P. 14226—7.
4. Chen Linlin, Ye Haihui, Gogotsi Yury McNallan Michael J. Carbothermal synthesis of boron nitride coatings on silicon carbide // J. of the Amer. Ceram. Society. — 2004. — **86**, Issue 11. — P. 1830—1837.
5. Saulig—Wenger K., Bechelany M., Cornu D. Preparation of β -SiC nanowires and SiC—BN nanocables // J. Phys. IV. France. — 2005. — **124**. — P. 99—102.
6. Lee Jun Ha. A study on a boron-nitride nanotube as a gigahertz oscillator // J. of the Korean Phys. Society. — 2006. — **49**, No. 1. — P. 172—176.
7. Bechelany M., Brioude A., Stadelmann P. Very long SiC-based coaxial nanocables with tunable chemical // Advanced Functional Mater. — 2007. — **17**, Issue 16. — P. 3251—3257.
8. Jun Yu, Ying Chen, Richard Wuhrer et al. In situ formation of BN nanotubes during nitriding reactions // Chem. Mater. — 2005. — **17**. — P. 5172—5176.
9. Ляшенко В. И., Олейник Г. С., Котко А. В. и др. Особенности структуры частиц нитрида бора, получаемого методом карботермического синтеза // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2008. — Вып. 15. — С. 99—113.
10. Nan Lia, Xiaotian Lib, Wangchang Gengb et al. Template synthesis of boron nitride nanotubes in mesoporous silica SBA-15 // Mater. Lett. — 2005. — **59**. — P. 925—928.
11. Huo K. F., Hu Z., Chen F., Fu J. J. et al. Synthesis of boron nitride nanowires // Appl. Phys. Lett. — 2002. — **80**, No. 19. — P. 3611—3613.
12. Bando Y., Ogawa K., Golberg D. Insulating nanocables: Invar Fe—Ni alloy nanorods inside BN nanotubes // Chem. Phys. Lett. — 2001. — **347**. — P. 349—354.
13. Tang C. C., Bando Y., Sato T. et al. SiC and its bicrystalline nanowires with uniform BN coatings // Appl. Phys. Lett. — 2002. — **80**. — P. 4641—4644.
14. Wenger S. K., Cornu D., Chassagneux et al. Direct synthesis of β -SiC and h-BN coated β -SiC nanowires // Solid State Comm. — 2002. — **124**. — P. 157—161.
15. Pokropivny V., Pokropivny A., Lohmus A., Lohmus R. et al. Extremely high-frequency piezoelectroacoustic transducer based on BN-tube/SiC-whiskers rope // Phys. E. — 2007. — **37**. — P. 283—286.
16. Terao T., Bando Y., Mitome M. et al. Effective synthesis of surface-modified boron nitride nanotubes and related nanostructures and their hydrogen uptake // Ibid. — 2008. — **40**. — P. 2551—2555.