

Формирование биосовместимых SiC-нанотрубок „сверху-вниз“

© А.Д. Буравлев¹⁻⁴, А.Н. Казакин⁵, Ю.А. Нащекина^{3,6}, А.В. Нащекин³, Е.В. Убийвовк^{3,7,8},
В.А. Астраханцева¹, А.В. Осипов⁸, Г.В. Святец⁹, С.А. Кукушкин⁸

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

² Университет при межпарламентской ассамблее ЕврАзЭС,
194044 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198095 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Институт цитологии Российской академии наук,
194064 Санкт-Петербург, Россия

⁷ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

⁸ Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

⁹ ООО „Научно-технический центр „Новые технологии“,
195027 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bour@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 6 июля 2023 г.

При проведении экспериментов по синтезу слоев карбида кремния на монокристаллических подложках кремния с помощью метода согласованного замещения атомов обнаружено, что образование тонких пленок карбида кремния может сопровождаться формированием массивов нанотрубок карбида кремния произрастающих в глубь кремниевых подложек. Таким образом, впервые обнаружен новый механизм образования карбид-кремниевых нанотрубок — „сверху-вниз“.

Ключевые слова: карбид кремния, нанотрубки, пар-жидкость-кристалл, формирование наноструктур.

DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56201.28k

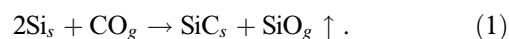
1. Введение

Карбид-кремниевые (SiC) квазиодномерные наноструктуры вызывают значительный интерес, обоснованный их уникальными свойствами [1]. Подобные наноструктуры имеют большой потенциал для ряда технологических применений, например, в детекторах газа [2–4], транзисторах [5] и датчиках давления [6]. Как правило, квазиодномерные SiC-наноструктуры, включая нанотрубки, синтезируют „снизу-вверх“ в рамках механизма пар-жидкость-кристалл (ПЖК) с использованием различных катализаторов роста [7–10]. Также их формирование может осуществляться путем самокаталитического роста, с помощью масок [11] или по механизму пар-кристалл-кристалл (ПКК) [12]. При этом во всех случаях рост SiC-наноструктур происходит от подложки вверх, т.е. „снизу-вверх“.

Следует отметить, что пристальное внимание привлекают исследования не только вышеупомянутых наноструктур, но и объемного SiC, в том числе слоев и тонких пленок. Хорошо известно, что пленки широкзонных материалов, синтезированные на инородных подложках, например кремнии (Si), могут быть

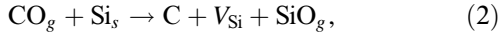
отделены и перенесены на другие подложки. Поэтому подобные SiC-слои могут представлять значительный интерес не только с точки зрения создания различных приборных структур, например микроэлектромеханические системы (МЭМС) и нанозлектромеханические системы (НЭМС) [13], но и получения SiC-подложек (или достаточно толстых слоев карбида кремния).

На сегодняшний день были предложены разные способы синтеза SiC-слоев на кремнии [14,15]. Однако среди них одним из наиболее многообещающих способов является недавно предложенный метод твердофазной эпитаксии [16,17]. Он основан на осуществлении согласованного замещения части атомов кремниевой подложки атомами углерода при нагреве до температур вплоть до температуры плавления кремния 1410°C в атмосфере углеродсодержащих газов за счет химического взаимодействия газообразного монооксида углерода (CO), которое происходит согласно следующей реакции (1) [16–18]:



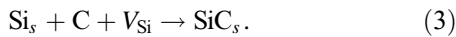
Как показано в работах [16,17], реакция (1) состоит из двух стадий. На первой стадии образуется промежуточ-

ное, метастабильное образование, состоящее из кремниевой вакансии, образующейся в результате удаления кремния, и углерода в межузельной позиции кремния. Эта стадия описывается реакцией (2):



где V_{Si} — кремниевая вакансия, символ g обозначает газообразную фазу. Кремниевая вакансия и углерод, согласно [16,17], располагаются в решетке кремния вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Только при таком расположении точечные дефекты V_{Si} и атом углерода упруго притягиваются друг к другу, образуя метастабильный комплекс. Именно при таком расположении точечных дефектов изобарно-изотермический потенциал образования SiC [16] имеет минимум, т. е. становится возможным протекание химической реакции (1).

На второй стадии реакции углерод сдвигается в сторону кремниевой вакансии



Здесь символ s означает твердую фазу. Поскольку объем элементарной ячейки SiC практически в 2 раза меньше объема элементарной ячейки Si, в процессе протекания реакции (3) происходит усадка материала. В результате усадки образуется слой SiC и усадочные поры под ним, на границе SiC-Si.

Отметим, что образование каналов и пор под слоем SiC было обнаружено в работах [19,20], однако систематические исследования их морфологии, строения и свойств ранее не проводились. В настоящей работе впервые будет показано, что в ходе синтеза слоев SiC на Si с использованием данного метода при определенных условиях может быть осуществлено формирование биосовместимых SiC-нанотрубок, произрастающих в глубь Si-подложки, т. е. „сверху-вниз“.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Как уже было отмечено ранее, слои широкозонных материалов представляют значительный интерес для создания различных МЭМС структур, например датчиков давления мембранного типа [21]. Для изготовления подобных структур были использованы слои SiC, полученные методом твердофазной эпитаксии. Их синтез производился в течение 20 мин. Предварительное исследование, проведенное при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 7001F, показало, что толщина полученных SiC-слоев составила ~ 500 нм. Для создания мембран датчика давления было необходимо провести ряд технологических операций. Сначала на поверхности образцов с SiC-пленкой методом фотолитографии создавалась хромовая маска определенного дизайна для формирования на следующих этапах свободно подвешенных балочных мембран. Далее

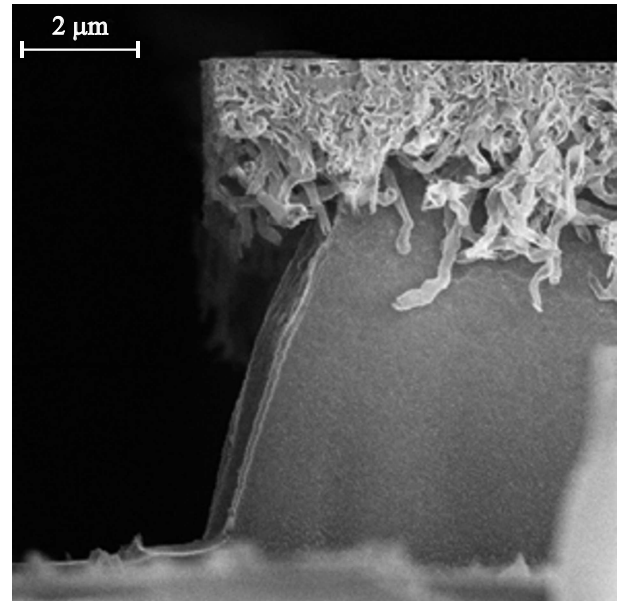


Рис. 1. СЭМ-изображение сформировавшихся SiC-наноструктур, произрастающих от слоя SiC вниз, т. е. „сверху-вниз“.

выполнялось травление в плазме SF_6 , в результате которого образовывались достаточно глубокие мезы порядка нескольких микрометров с расположенными сверху слоями карбида кремния. Затем остаточный хром удалялся в травителе на основе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Результаты СЭМ-исследования морфологии поверхности образцов с сформированными мезами неожиданно выявили (рис. 1), что, помимо слоя SiC, были также обнаружены наноструктуры с максимальной длиной, достигающей 4 мкм, произрастающие от слоя SiC в глубь кремниевой подложки, на которой они были сформированы. Очевидно, что декорирование SiC-наноструктур, произрастающих „сверху-вниз“ — в глубь подложки, в отличие от формирующихся в рамках стандартного механизма ПЖК полупроводниковых нитевидных нанокристаллов, т. е. „снизу-вверх“ произошло во время проведения операций плазменного травления.

С целью более детального изучения обнаруженных наноструктур были предприняты шаги для переноса слоев оснований SiC с сформированными SiC-наноструктурами на стеклянные подложки ЛК5. Для этого кремний под сформированными слоями с наноструктурами частично травливался в селективном кислотном травителе $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ (9 : 2 : 4). Время травления составляло от 2 до 30 мин и зависело от пористости пленки SiC. Очевидно, что в случае полного травливания кремниевой подложки SiC-пленка из-за внутренних напряжений могла бы свернуться, что осложнило бы процесс переноса. Поэтому непосредственно перед началом процесса травления в несколько мест на поверхности слоя SiC наносилось по микроскопической капле фоторезиста, которые способствовали менее интенсивному травлению образцов под защищенными ими

областями. В результате этого слой SiC оказывался как бы подвешенным на опорных столбиках из Si. Далее методом анодной сварки к лицевой поверхности образцов приваривались стеклянные подложки. После отламывания Si-столбиков перевернутый слой SiC с наноструктурами оказывался на стеклянной подложке.

Детальное исследование полученных образцов, проведенное с помощью СЭМ (рис. 2), продемонстрировало, что в результате синтеза слоев на подложках кремния при длительности процессов замещения, равного 20 мин, проведенного путем твердофазной эпитаксии, были образованы плотноупакованные массивы произрастающих в глубь („сверху-вниз“) кремниевых подложек SiC-наноструктур, по форме схожих с нанотрубками.

Для того чтобы проверить высказанное предположение о форме полученных наноструктур, было проведено их изучение с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Zeiss Libra 200 FE. Результаты исследований подтвердили (рис. 3), что обнаруженные наноструктуры действительно являются нанотрубками с кубической кристаллической структурой. При этом они обладают достаточно сложной формой. Их внешний диаметр варьируется от 100 до 200 нм, а толщина стенок составляет < 10 нм.

Следует отметить, что столь необычное формирование SiC-квазиодномерных наноструктур „сверху-вниз“ наблюдалось впервые. Для изучения процессов роста SiC-нанотрубок была подготовлена серия образцов со слоями SiC, которые отличались как кристаллографической ориентацией кремниевых подложек (100) и (111), так и временем формирования самих структур (варьировалось в диапазоне от 3.5 до 40 мин). В ходе проведения ряда технологических операций слой SiC с созданными на них наноструктурами были перенесены описанным выше способом на стеклянные подложки ЛК5. На рис. 4 представлены СЭМ-изображения некоторых из полученных образцов с SiC-нанотрубками, синтезированных при различных ориентациях Si-подложек и временах процессов замещения.

Видно, что кристаллографическая ориентация исходной подложки оказывает существенное влияние на формирование наноструктур. При одной и той же длительности процесса замещения, в случае ориентации кремниевых подложек типа (100), процесс прорастания наноструктур в глубь кремниевых подложек идет гораздо интенсивнее по сравнению с подложками, обладающими ориентацией типа (111) (рис. 4). Вероятнее всего, это обусловлено более плотной упаковкой подложек Si(111). Видно, что процесс формирования SiC-наноструктур также сильно зависит от времени роста. На начальных этапах, вероятнее всего, происходит проникновение атомов углерода вдоль выделенных кристаллографических плоскостей или направлений с их последующим декорированием (рис. 4, а, с). Было установлено, что процесс образования нанотрубок начинается после времен порядка 10 мин. Полученные при больших временах синтеза наноструктуры можно называть нанотрубками,

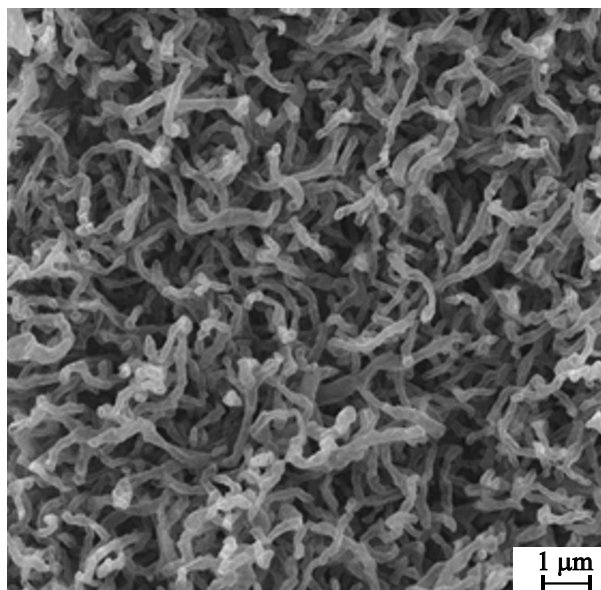


Рис. 2. СЭМ-изображение перевернутого слоя SiC с нанотрубками, перенесенного на стеклянную подложку ЛК5.

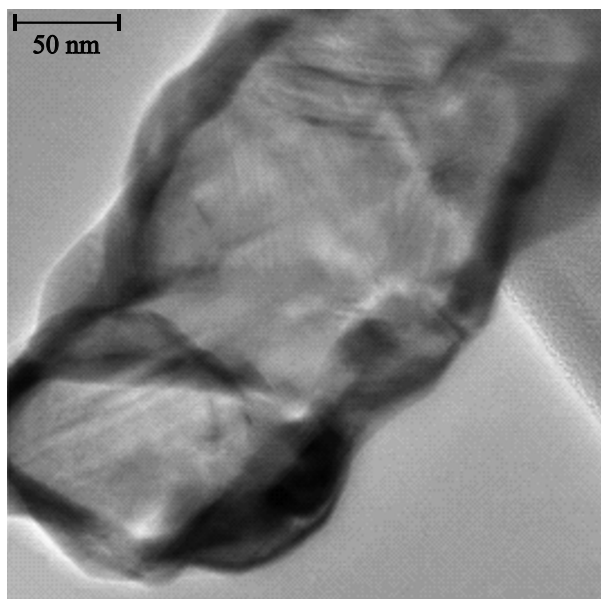


Рис. 3. ПЭМ-изображения одиночной SiC-нанотрубки.

поскольку на изображениях видно наличие внутренних полостей, которые были заполнены атомами кремния. Таким образом, в ходе процесса формирования атомы углерода проникали в глубь кремниевых подложек по каким-то выделенным каналам.

Стеклянные чипы с перенесенными слоями-основаниями и массивами SiC-нанотрубок, полученных при временах замещения порядка 30 мин, были использованы для проведения исследований с клеточными культурами. В качестве линии мезенхимных стволовых клеток (МСК) человека использовали нетрансформированную

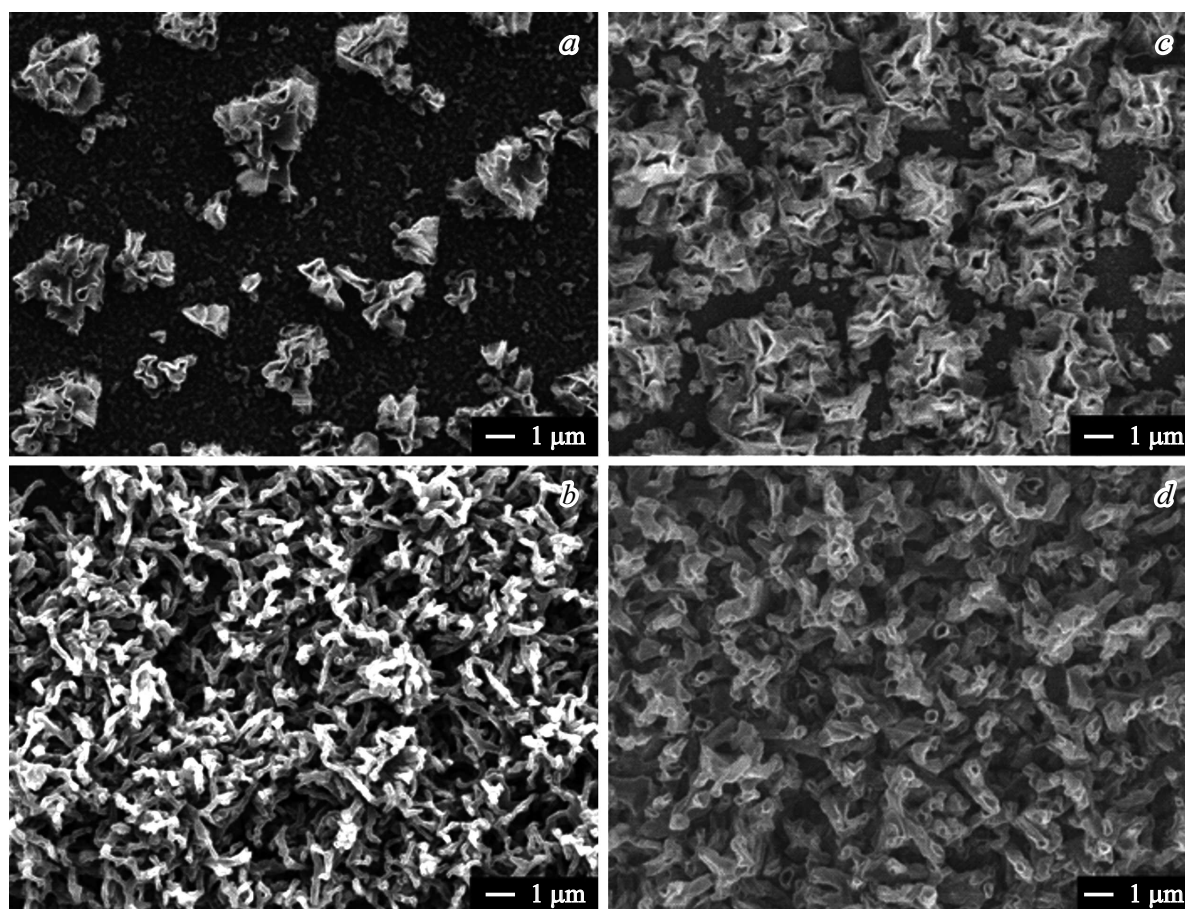


Рис. 4. СЭМ-изображения перенесенных слоев SiC с нанотрубками, полученных при: *a*) Si (111), $t = 3.5$ мин, *b*) Si (111), $t = 40$ мин, *c*) Si (100), $t = 3.5$ мин, *d*) Si (100), $t = 40$ мин.

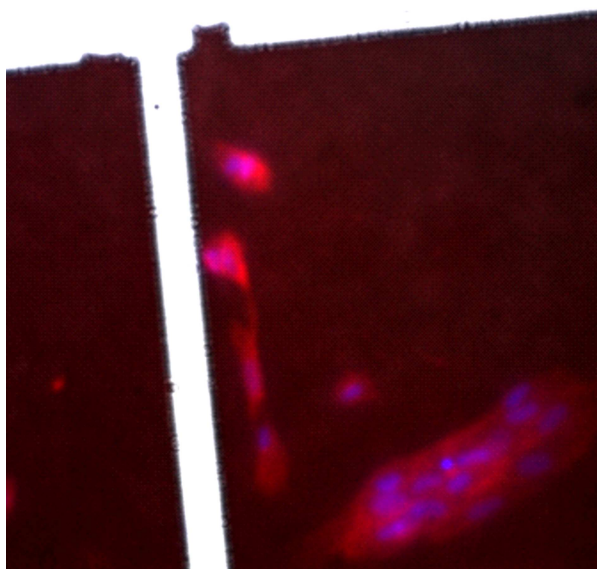


Рис. 5. Конфокальная микроскопия на отражение мезенхимных стволовых клеток человека после окрашивания DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) (голубые ядра) и Родамин-фаллоидином (красное окрашивание актинового цитоскелета) после 2 ч культивирования на чипах с массивами SiC-нанотрубок.

линию FetMSC из коллекции культур клеток позвоночных (Институт цитологии РАН). Морфологические особенности клеток по истечении 1 сут культивирования оценивали с помощью конфокальной микроскопии. На рис. 5 видно, что уже после 2 ч культивирования клетки распластаются на массивах SiC-нанотрубок и выявляются окрашенные филаменты актина. Таким образом, было продемонстрировано, что полученные массивы SiC-нанотрубок не обладают токсическим эффектом и поэтому могут быть рассмотрены не только в качестве основы для различных детекторов, но и биосовместимых материалов.

3. Заключение

В ходе выполнения работ был обнаружен и исследован принципиально новый механизм формирования SiC-нанотрубок — „сверху-вниз“. Полученные результаты открывают широкие перспективы по относительно дешевому получению массивов SiC-нанотрубок, которые потенциально могут быть использованы для ряда приборных приложений, например для различных газовых сенсоров и датчиков. Исследование образцов с культиви-

рованными на них клетками человека показали, что они не обладают токсическим эффектом. Это значительно расширяет возможности потенциального использования новых разработанных материалов.

Финансирование работы

Работа А.Д. Буравлева и В.А. Астраханцевой поддержана Министерством образования и науки РФ (ГЗ № FSEE-2022-0018). С.А. Кукушкин и А.В. Осипов выполняли свою часть работы в рамках государственного задания ФГУП ИПМаш РАН № FFNF-2021-0001 Министерства науки и высшего образования РФ. Образцы SiC/Si были выращены на оборудовании уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург). ПЭМ исследования проводились на оборудовании МРЦ „Нанотехнологии“ СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Chen, W. Li, X. Li, W. Yang. *Progr. Mater. Sci.*, **104**, 138 (2019).
- [2] D. Ruixue, Y. Yintang, L. Lianxi. *J. Semiconductors*, **30** (11), 114010 (2009).
- [3] X. Wang, K.M. Liew. *J. Phys. Chem. C*, **115** (21), 10388 (2011).
- [4] R.S. Singh. *Diamond Relat. Mater.*, **124**, 108932 (2021).
- [5] M. Ollivier, L. Lату-Romain, B. Salem. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **29**, 218 (2015).
- [6] K. Nakamura, T. Toriyama, S. Sugiyama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 06GE05 (2011).
- [7] S. Chen, P. Ying, L. Wang, F. Gao. *RSC Advances*, **4**, 8376 (2014).
- [8] A. Bouravleuv, G. Cirlin, V. Sapega, P. Werner, A. Savin, H. Lipsanen. *J. Appl. Phys.*, **113**, 144303 (2013).
- [9] A. Bouravleuv, I. Ilkiv, R. Reznik, K. Kotlyar, I. Soshnikov, G. Cirlin, P. Brunkov, D. Kirilenko, L. Bondarenko, A. Nepomnyashchiy, D. Gruznev, A. Zotov, A. Saranin, V. Dhaka, H. Lipsanen. *Nanotechnology*, **29**, 045602 (2017).
- [10] Y. Berdnikov, I. Ilkiv, N. Sibirev, E. Ubyivovk, A. Bouravleuv. *Nanotechnology*, **37**, 374005 (2020).
- [11] H. Ye, N. Titchenal, Y. Gogotsi, F. Ko. *Adv. Mater.*, **17** (12), 1531 (2005).
- [12] V.C.S. Tony, Ch.H. Voon, Ch.Ch. Lee. *Mater. Res.*, **20** (6), 1658 (2017).
- [13] M. Mehregany, C.A. Zorman. *Thin Sol. Films*, **355–356**, 518 (1999).
- [14] Y. Hirano, T. Inada. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1020 (1995).
- [15] J.U. Hassan, P. Bergman, A. Henry. *Mater. Sci. Forum*, **556**, 53 (2007).
- [16] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 313001 (2014).
- [17] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Inorg. Mater.*, **57** (13), 1319 (2021).
- [18] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Condens. Matter and Interphases*, **24** (4), 407 (2022).
- [19] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Редьков. *ФТП*, **51** (3), 414 (2017). (S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Red'kov. *Semiconductors*, **51** (3), 396 (2017). doi: 10.1134/S1063782617030149)
- [20] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Physica B*, **512**, 26 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2017.02.018>
- [21] R. Rusinek, M. Molenda, J. Horabik. *Powder Tech.*, **190** (3), 410 (2009).

Редактор Г.А. Оганесян

Top-down formation of biocompatible SiC nanotubes

A.D. Bouravleuv^{1–4}, A.N. Kazakin⁵, Yu.A. Nashchekina^{3,6}, A.V. Nashchekin³, E.V. Ubyivovk^{3,7,8}, V.A. Astrahanceva¹, A.V. Osipov⁸, G.V. Svyatec⁹, S.A. Kukushkin⁸

¹ St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197022 St. Petersburg, Russia

² AN HEO „University associated with IA EAEC“, 194044 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

⁴ IAI Russian Academy of Sciences, 198095 St. Petersburg, Russia

⁵ Alferov University, 194021 St. Petersburg, Russia

⁶ Institute of Cytology Russian Academy of Sciences, 194064 St. Petersburg, Russia

⁷ St. Petersburg State University, 198504 St. Petersburg, Russia

⁸ Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, 199178 St. Petersburg, Russia

⁹ OOO „NTTS NT“, 195027 St. Petersburg, Russia

Abstract It was found that the synthesis of silicon carbide epitaxial layers on silicon by coordinated substitution of atoms can be accompanied by the formation of silicon carbide nanotubes growing deep into silicon substrates. That is, for the first time discovered a new „top-down“ mechanism for the formation of silicon carbide nanotubes.