

На правах рукописи

МЕРЕНКОВ Иван Сергеевич

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
И СВОЙСТВА НАНОСТЕНОК
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
Косинова Марина Леонидовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Мороз Элла Михайловна
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

кандидат химических наук, заведующая лабораторией
Семенова Ольга Ивановна
ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «17» октября 2018 г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «05» июля 2018г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. С открытием графена двумерные материалы привлекли усиленное внимание ученых всего мира из-за своих уникальных свойств и потенциальных областей применения. Нитрид бора, являясь изоструктурным и изоэлектронным аналогом углерода, образует материалы, структурно схожие с углеродными. Уникальные электрофизические и оптические свойства, более высокая термическая и химическая стабильность делают гексагональный нитрид бора (**h-BN**) крайне интересным объектом для исследования, как в качестве самостоятельного материала, так и в виде гибридных структур, например, с графеном или халькогенидами металлов. Значительные усилия, направленные на изучение нанослоев h-BN, привели к открытию их важных функциональных свойств. Исследователи отмечают высокий потенциал практического применения нанослоев h-BN в различных областях, таких как наноэлектроника, фотоника, катализ и др.

До недавнего времени исследовались только нанослои h-BN, ориентированные параллельно поверхности подложки. Однако, в 2010 г. было обнаружено, что нанослои могут быть получены и с преимущественной ориентацией кристаллитов перпендикулярно подложке. Такие слои получили название «наностенки». Благодаря их необычной архитектуре они могут обладать новыми свойствами, связанными с геометрическими параметрами материала. Таким образом, разработка способов получения наноматериалов с заданной ориентацией и изучение их свойств является актуальной задачей в области материаловедения 2D-материалов, решение которой позволит создавать наноструктуры с контролируемым набором функциональных характеристик, необходимых для разных областей применения.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени разработано всего несколько методик химического синтеза наностенок h-BN, таких как химическое осаждение из газовой фазы и плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием микроволновой плазмы. В качестве реагентов выступали газообразные (BF_3 и BCl_3) и твердые (B) соединения бора в смесях с другими соединениями, такими как NH_3 , N_2 , H_2 , MgO и FeO. Главным недостатком данных методик является высокая температура осаждения (более 800°C), которая значительно ограничивает потенциальные области применения наностенок и не позволяет создавать новые гибридные структуры с материалами с низкой термической стабильностью, например, некоторыми полупроводниками и органическими материалами. Однако, методики низкотемпературного химического синтеза наностенок h-BN до настоящего момента предложено не было.

Кроме того, круг известных функциональных свойств наностенок h-BN пока крайне узок и не позволяет в полной мере оценить потенциал их применения в различных областях. Было обнаружено, что они обладают супергидрофобностью, интенсивной катодоллюминесценцией в УФ области спектра и полевой эмиссией.

Цель работы. Получение наностенок на основе h-BN и определение влияния параметров осаждения на их состав, структуру, морфологию и свойства.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы нитрида бора из смеси боразина и аммиака с учетом влияния материала подложки;
- разработка низкотемпературных методик синтеза наностенок h-BN методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием смесей борорганического соединения (боразина или триэтиламминборана) и аммиака;
- изучение зависимостей изменения структуры и морфологии наностенок h-BN от условий проведения эксперимента: температуры осаждения, типа используемого исходного соединения и материала подложки;
- исследование зависимости изменения функциональных свойств (люминесцентных и антибактериальных) наностенок от их структуры и морфологии;
- исследование влияния термического отжига в атмосферах с различным содержанием кислорода на изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN.

Научная новизна работы. С помощью термодинамического моделирования рассчитаны равновесные составы конденсированных фазовых комплексов и газовой фазы в системах B-N-H-O, B-N-H-O-Si, B-N-H-O-Ga-As, B-N-H-O-Fe, B-N-H-O-Co и B-N-H-O-Ni в широких интервалах условий, что позволило теоретически определить области температур и давлений осаждения h-BN и оценить влияние материала подложки на процесс осаждения из газовой смеси боразина и аммиака.

Впервые разработаны методики низкотемпературного плазмохимического синтеза наностенок h-BN из смесей борорганического реагента и аммиака без использования катализатора и модификации поверхности подложки. Определены закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN в зависимости от условий синтеза, типа используемого исходного соединения и подложки. Впервые продемонстрировано получение различных структурных и морфологических типов наностенок в одном процессе при различных температурах осаждения.

ния. Изучены структурные особенности наностенок с различной морфологией.

Установлено, что термическая стабильность наностенок h-BN зависит от их структуры и морфологии, и они сохраняют исходную морфологию после отжига при температуре до 1100°C в инертной атмосфере. Изучены процессы, протекающие в наностенках во время термического отжига, и обнаружено явление увеличения интенсивности катодolumинесценции в УФ-области после термической обработки.

Проведены исследования и продемонстрирована значительная антибактериальная активность наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные методики низкотемпературного плазмохимического синтеза позволяют получать кристаллические наностенки h-BN при температуре 400°C, что дает возможность создавать на их основе гибридные материалы с широким классом соединений, в том числе органических. Фундаментальные закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN позволят целенаправленно синтезировать наноструктуры с заданными характеристиками и будут полезны для понимания механизма роста вертикально ориентированных структур. Уникальная морфология, люминесцентные и антибактериальные свойства наностенок открывают перспективы их применения в катализе, фотонике, биомедицине и сенсорике. Часть полученных данных используется в лекционном курсе «Химия функциональных материалов», читаемом в ИНХ СО РАН для аспирантов 1 года обучения.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя механохимический синтез боразина из тетрагидробората лития и хлорида аммония, термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы пленок из эквимольарной смеси боразина и аммиака, получение наноструктур на основе h-BN методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) из смесей боразина или триэтиламинборана (ТЭАБ) и аммиака, а также исследование состава, структуры и свойств полученных образцов. Для достоверной характеристики синтезированных материалов использовались следующие методы: сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронные микроскопии, атомно-силовая микроскопия (АСМ), инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), спектроскопия комбинационного рассеяния света (спектроскопия КРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), эллипсометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), электронная дифракция

от выделенной области (SAED), визуальный термический анализ (ВТА), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) и вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Эксперименты по исследованию термической стабильности были выполнены на базе СПбГУ и ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» и Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии». Исследование антибактериальной активности образцов было выполнено совместно с сотрудниками ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук».

Положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамического моделирования и рассчитанные температурные зависимости состава газовой фазы и осадка в системах В–N–H–O, В–N–H–O–Si, В–N–H–O–Ga–As, В–N–H–O–Fe, В–N–H–O–Co и В–N–H–O–Ni;
- методики низкотемпературного плазмохимического синтеза наностенок h-BN с использованием смесей боразина или триэтиламинборана с аммиаком на различных подложках;
- закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN в зависимости от условий синтеза, типа используемого исходного соединения и подложки;
- результаты исследования термической стабильности, процессов, протекающих во время термического отжига, а также антибактериальных и люминесцентных свойств наностенок h-BN в зависимости от исходной структуры и морфологии образцов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, применении комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований и подтверждается многократным повторением экспериментов. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом свидетельствует их публикация в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Поиск, анализ и обобщение литературы были проведены автором самостоятельно. Все изученные в работе образцы были синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы лично автором. Основу диссертации составляют эксперименталь-

ные исследования, большая часть которых выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Обработка экспериментальных результатов, анализ и интерпретация полученных данных были проведены соискателем самостоятельно, либо совместно с соавторами. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, анализе, обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в 21 веке» (Томск, 2012), Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Sendai, Japan; 2013, 2015, 2016, 2017), Конференции молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Л.М. Гиндина (Новосибирск, 2013), 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013), Международной научной студенческой конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014» (Москва, 2014), 1-ой междисциплинарной конференции «Современные решения для исследования природных, синтетических и биологических материалов» (Санкт-Петербург, 2014), 10-ом Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные мероприятия» (Новосибирск, 2015), Конференции молодых ученых, посвященной чл.-корр. РАН, профессору Г.Б. Бокию (Новосибирск, 2015), Russia-Japan Conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures» (Новосибирск, 2016), Четвертом семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2017), The Joint EuroCVD 21 – Baltic ALD 15 Conference (Linköping, Sweden; 2017), International Conference on Thin Films ICTF-17 (New Delhi, India; 2017).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, из них 4 – в российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 2 – в международных журналах, все публикации входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 20 тезисов докладов в материалах российских и зарубежных конференций.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций

простых и сложных систем, в том числе, на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 59 рисунков и 18 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (260 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы в области исследования перпендикулярно ориентированных к поверхности подложки слоев (наностенок) углерода и гексагонального нитрида бора. Подробно описаны методы получения углеродных наностенок, влияние условий осаждения на их структуру, морфологию и свойства. Приведены современные представления о механизме роста вертикально ориентированных слоев графена. Рассмотрены основные направления практического приложения углеродных наностенок и структур на их основе. Во второй части данной главы описаны известные методики получения наностенок h-BN и влияние экспериментальных условий на их структуру, морфологию и свойства. Рассмотрены потенциальные области применения наностенок h-BN. На основании анализа литературных данных делается вывод об актуальности темы настоящего диссертационного исследования и формулируются задачи.

Во *второй главе* описываются методики механохимического синтеза одного из исходных соединений (боразина) и плазмохимического синтеза исследуемых пленочных структур. Приведены методики определения функциональных (антибактериальных, люминесцентных и термических) свойств и термодинамического расчета, схема установки и процедуры подготовки подложек, а также набор методов и характеристики приборов, необходимых для характеристики получаемых материалов. В качестве основных методов исследования в работе используются микроскопические методы (СЭМ и ПЭМ); структурные методы (РФА, КРС- и ИК-спектроскопии, SAED); методы анализа состава материала (ЭДС, РФЭС, СПХЭЭ, ВИМС).

В *третьей главе* представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение. Глава разделена на две части: термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы и синтез наностенок h-BN и их характеристикация.

Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы пленок нитрида бора

Проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы при использовании в качестве реагента боразина в смеси с аммиаком в эквимолярном соотношении. При расчетах учитывали влияние остаточного газа в вакуумированном реакторе, принимая его состав равным 79 об.% N₂ и 21 об.% O₂, а величину парциального давления – $1 \cdot 10^{-3}$ Торр. Для учета влияния материала подложки процесс осаждения был рассмотрен как двухстадийный: на первом этапе, исходя из островкового характера роста, материал подложки имеет прямой контакт с газовой фазой, что дает возможность образования примесных фаз; и на втором этапе, когда образовавшаяся пленка становится сплошной, материал подложки теряет контакт с газовой фазой и уже не оказывает влияния на процесс роста. В рамках настоящей работы для определения влияния подложек из Si, Fe, Co, Ni и GaAs на процесс осаждения термодинамическое моделирование было проведено в системах B–N–H–O–Si, B–N–H–O–Fe, B–N–H–O–Co, B–N–H–O–Ni и B–N–H–O–Ga–As, соответственно. Второй этап осаждения был промоделирован в системе B–N–H–O.

Из анализа CVD-диаграммы системы B–N–H–O (рис. 1а) следует, что в условиях низких температур (<1000°C) и давлений (<0.15 Торр) образуется фазовый комплекс «h-BN + B₂O₃». Появление в осадке фазы B₂O₃ указывает на значимость влияния остаточной атмосферы на процесс осаждения. При увеличении температуры и/или давления наблюдается образование только фазы h-BN или β-B (при давлении ниже 0.2 Торр). Согласно расчетам, основными компонентами газовой фазы являются азот и водород, к которым при повышении температуры добавляются атомарный водород и различные кислородсодержащие соединения бора. Ключевым результатом расчета стал факт образования фазы h-BN в широком интервале условий, где повышение температуры осаждения и общего давления способствует уменьшению концентрации кислорода в пленке.

Результаты моделирования в системах B–N–H–O–Si, B–N–H–O–Fe (рис. 1б) и B–N–H–O–Co показали, что материал подложки вступает в реакцию с газовой фазой с образованием примесных фаз разного состава, в том числе, боридов металлов, которые могут полностью подавлять образование фазы h-BN. Формирование таких примесных фаз на начальном этапе роста пленки приводит к возникновению переходного слоя между подложкой и пленкой, что может вызывать изменения в составе

и структуре образующейся пленки. В то же время, анализ CVD-диаграмм в системах В–N–H–O–Ni и В–N–H–O–Ga–As указывает на отсутствие взаимодействия между материалом подложки и газовой фазой, что является благоприятным фактором для реализации роста по механизму ПЖК и ПКК.

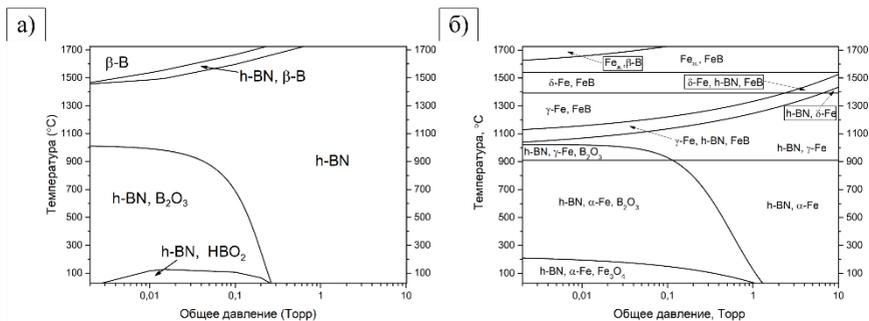


Рис. 1. Рассчитанные CVD-диаграммы в системах В–N–H–O (а) и В–N–H–O–Fe (б) при общем давлении $P_{\text{общ.}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр.

Пленки и наностенки нитрида бора

В данном разделе представлены результаты исследования пленок h-BN, полученных с использованием триэтиламинборана ((C₂H₅)₃N·BH₃) и боразина (B₃N₃H₆) в качестве исходных веществ. Приведены температурные зависимости изменения состава и структуры, кинетические данные процесса роста, рассмотрено влияние материала подложки (GaAs и подслон никеля), данные изучения термической стабильности образцов, их люминесцентных и антибактериальных свойств.

Синтез и характеристика образцов, полученных из триэтиламинборана

Пленки h-BN были синтезированы методом PECVD с использованием смеси ТЭАБ и аммиака в соотношении 1:1. Температура синтеза варьировалась в интервале 100–700°C. Осаждение проводилось на поверхность подложек Si(100).

Температура синтеза являлась ключевым параметром, определяющим морфологию пленок. Осаждение при низких температурах (100–200°C) приводило к получению однородных пленок с гладкой поверхностью без выраженных особенностей. При 400–600°C пленки состояли из вертикально ориентированных вытянутых пластинчатых частиц – наностенок – длиной 50–250 нм и толщиной 10–25 нм с лабиринтоподобной морфологией (рис. 2а, в). Увеличение температуры осаждения до 700°C приводило к формированию пластинчатых кристаллитов,

имеющих случайную ориентацию и волнистую морфологию (рис. 2б, г). Следует отметить, что ранее наностенки h-BN с лабиринтоподобной морфологией не были получены с помощью методов CVD, а температура синтеза 400°C, достигнутая в рамках настоящего исследования, является минимальной известной температурой получения борнитридных наностенок (БННСт). Согласно нашим предположениям, реализация роста наностенок h-BN при такой низкой температуре стала возможной благодаря использованию в плазмохимическом процессе борорганического исходного вещества, обладающего меньшей термодинамической стабильностью, нежели галогениды бора, использовавшиеся ранее другими исследователями для роста БННСт.

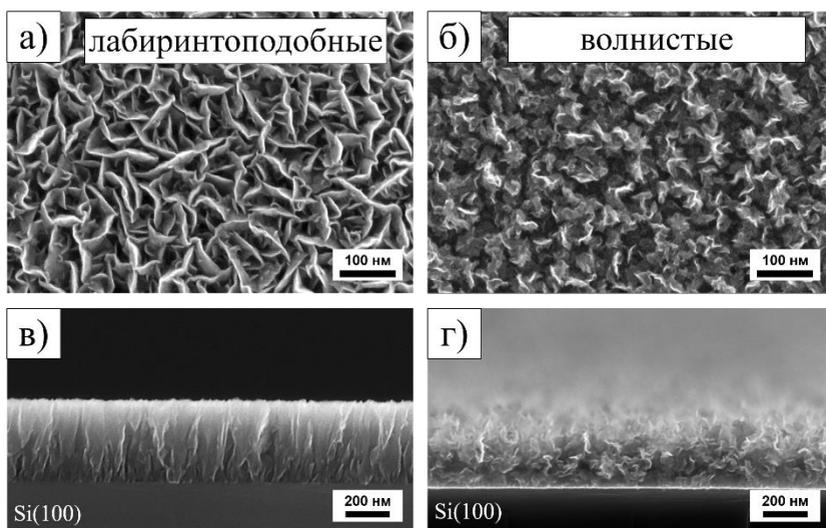


Рис. 2. Типичные СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения наностенок, синтезированных при температуре 400–600°C (а, в) и 700°C (б, г).

Факт преимущественной вертикальной ориентации был подтвержден с помощью данных РФА и SAED (рис. 3а, б). С помощью ПЭМ было обнаружено, что между наностенками h-BN и подложкой Si(100) располагается переходный аморфный слой толщиной 2-3 нм, на поверхности которого наблюдается рост слоев h-BN, параллельных поверхности подложки (рис. 3в). Затем эти слои изгибаются и приобретают вертикальную ориентацию, продолжая рост в данном направлении. Вершина наностенки имеет конусообразный вид и сформирована слоями h-BN, количество которых уменьшается при движении от основания к вершине стенки

(рис. 3з). Исследования методами РФЭС и СПХЭЭ показали, что в решетку h-BN встраиваются атомы кислорода и углерода, причем атомы углерода, базирясь на наличии связей C–C, C–B и C–N, по нашему предположению, входят в структуру в виде графеновых доменов. Содержание атомов углерода в наностенках, полученных при высоких температурах, оказалось выше, что может быть объяснено энергетическим эффектом образования такой связи, а также увеличением глубины разложения исходного соединения.

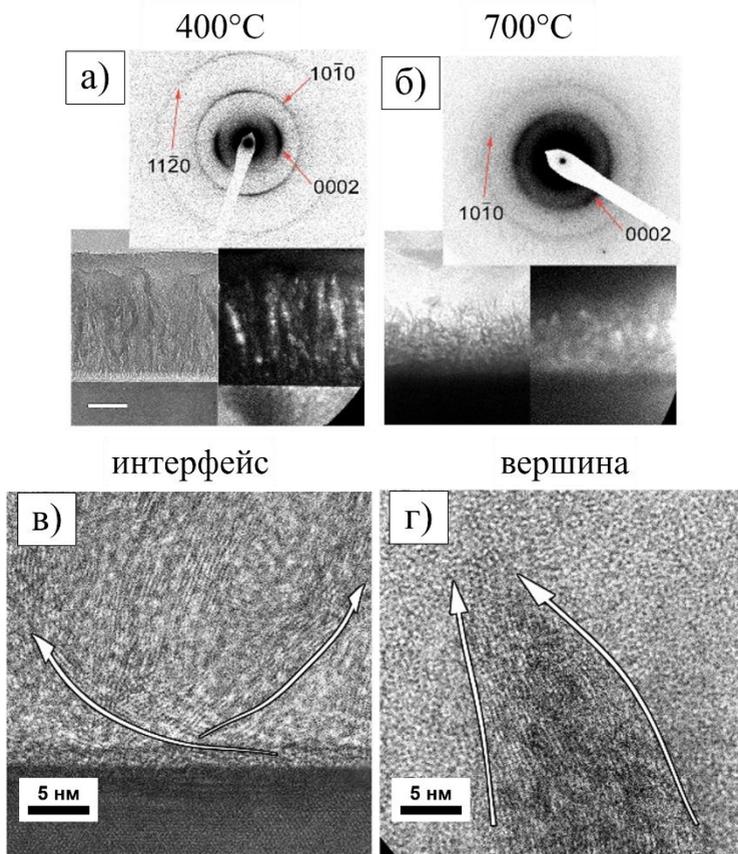


Рис. 3. SAED, ПЭМ изображения поперечного среза БННСт в светлом и темном полях, полученных при температурах 400 (а) и 700°C (б), соответственно. ПЭМ изображения интерфейса подложка/наностенки (в) и вершины наностенок h-BN (г).

Основываясь на полученной информации, помимо различия в морфологии наностенок, можно также выделить два структурных типа: вертикально и хаотично ориентированные, чье схематичное изображение представлено на рис 4. Предполагается, что разница в структуре и морфологии наностенок связана с особенностями протекания процесса роста, в том числе, с изменением концентрации атомарного водорода. Концентрация водородных частиц в плазме с ростом температуры становится достаточной для реализации процесса травления и образования дополнительных

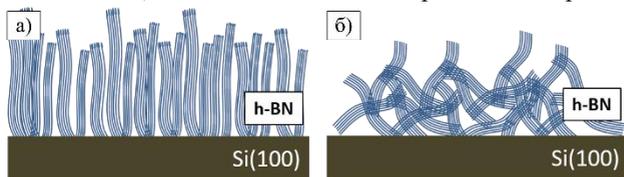


Рис. 4. Структурные модели наностенок h-BN, относящихся к структурным типам «вертикально ориентированные» (а) и «хаотично ориентированные» (б).

дефектных центров на поверхности наностенки, которые, являясь центрами зародышеобразования, способствуют появлению наблюдаемых деформационных ответвлений наностенок с волнистой морфологией.

Размеры наностенок h-BN зависят от длительности синтеза. Длина, высота и толщина наностенок увеличивались линейно со временем осаждения. Однако, после того, как толщина наностенок достигает 15–20 нм, рост в данном направлении значительно замедляется. Сравнительный анализ СЭМ изображений начальных стадий роста при разных температурах дает ясное понимание того, что в основе морфологических различий наностенок лежат различия в геометрической конфигурации зародышей. При 400°C они имеют вытянутую форму, в то время как при 700°C – округлую. Причиной формирования зародышей разной формы, скорее всего, является эффект водородного травления, который значительно увеличивается с ростом температуры и приводит к образованию большего количества центров зародышеобразования при 700°C.

Морфология БННСт, осажденных на поверхности различных подложек (GaAs(100) и подслоя никеля толщиной 10–50 нм на Si(100)), была подобна морфологии наностенок, полученных на кремниевой подложке, за исключением случая осаждения наностенок h-BN на подслоя никеля толщиной 50 нм, когда наблюдалось уменьшение скорости роста их длины и толщины.

Отжиг БННСт в воздушной атмосфере приводит к их окислению, которое начинается при 600°C, и полной деструкции при 800°C. С другой стороны, при отжиге в инертной атмосфере с содержанием кислорода <0.01 об.% даже при 1100°C наностенки обоих типов сохраняют свою морфологию. При этом СЭМ-изображения лабиринтоподобных наносте-

нок до и после отжига были идентичны, в то время как для волнистых наностенок наблюдалась деформация поверхностных слоев, приводящая к увеличению их толщины. Методом РФЭС обнаружено, что в ходе отжига происходит окисление h-BN, при котором атомы кислорода встраиваются в структуру с образованием связи В–О и замещают атомы азота. БННСт с волнистой морфологией обладают более высокой реакционной способностью по отношению к кислороду, что связано с наличием большего числа дефектных центров, которые появляются как из-за встраивания графеновых доменов, так и из-за деформации поверхности наностенки в процессе роста. В сравнении с литературными данными, наностенки h-BN обладают заметно большей термической стабильностью, чем их аналоги – углеродные наностенки, и сравнимы с другими наноструктурами нитрида бора, такими как нанотрубки и наночастицы.

Спектры катодолуминесценции наностенок (рис. 5) состоят из двух широких, малоинтенсивных полос в районе 350 и 470 нм или только из одной широкой полосы в районе 550 нм в случаях лабиринтоподобной и волнистой морфологии, соответственно. После отжига в инертной атмосфере интенсивность спектров люминесценции лабиринтоподобных наностенок многократно возрастает. В противоположность этому, интенсивность люминесценции волнистых БННСт после отжига возрастает незначительно. Увеличение интенсивности люминесценции после термического отжига, вероятно, вызвано образованием дополнительных дефектных центров в связи с окислением атомов бора и включением дополнительных атомов кислорода в структуру. Более интенсивная эмиссия в случае лабиринтоподобных наностенок можно связать с особой геометрией наностенок, а именно, с наличием острых конусовидных вершин, которые являются центрами эмиссии.

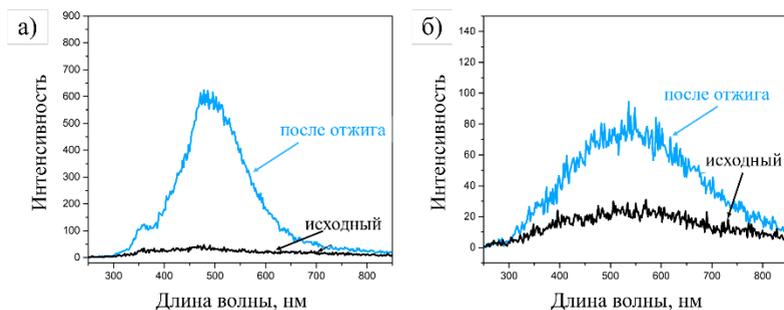


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции исходных и отожжённых наностенок h-BN, полученных при 400 (а) и 700°C (б).

Для изучения бактериальной токсичности наностенок h-BN в качестве моделей грамотрицательных бактерий были выбраны *E. coli* PQ37. Образцы сравнения представляли собой подложки Si(100), прошедшие все этапы предварительной подготовки перед синтезом наностенок. Оба типа наностенок демонстрировали значительный антибактериальный эффект. В случае лабиринтоподобных наностенок, количество выживших бактерий после 1 часа составило $57.4 \pm 9.1\%$, а для волнистых – $51.7 \pm 8.2\%$. Антибактериальный эффект, вероятно, обусловлен геометрическими особенностями наностенок, которые при прямом контакте с оболочкой клетки способны нанести ей повреждения, приводящие к гибели. Более плотное расположение в случае лабиринтоподобных наностенок приводит к уменьшению повреждающей способности из-за увеличения количества точек опоры при расположении бактерии на слое наностенок.

Синтез и характеристика образцов, полученных из боразина

Синтез пленок h-BN из газовой смеси боразина и аммиака в соотношении 1:1 проводился в условиях, аналогичных предыдущему. Электронномикроскопическое исследование поверхности показало, что при низких температурах осаждения ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) пленки обладают гладкой однородной поверхностью с шарообразными кристаллитами со средним размером 80 нм (рис. 6а), а при $T > 400^\circ\text{C}$ наблюдался рост наностенок шириной 50 – 200 нм и толщиной около 15-50 нм, равномерно распределенных по площади образца (рис. 6б). Полученные наностенки по морфологии подобны лабиринтоподобным наностенкам, синтезированным из ТЭАБ при 400°C , но имеют большую толщину. Обнаружено, что структура БННСт, синтезированных из боразина, значительно отличалась от случая использования ТЭАБ. Наностенки состояли из вытянутых и разноосных нанокристаллитов с поперечным размером 2-4 нм, которые имеют слоистую структуру h-BN.

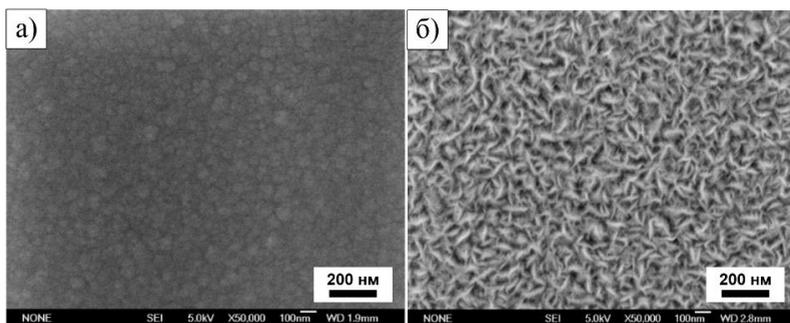


Рис. 6. Типичные СЭМ изображения поверхности пленок h-BN, полученных при $100\text{--}200^\circ\text{C}$ (а) и $400\text{--}700^\circ\text{C}$ (б).

Формирование наностенок происходит за счет агломерации нанокристаллитов, удерживаемых силами когезии. Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании боразина в качестве исходного соединения было получено новое сочетание морфологического и структурного типов наностенок h-BN, которые имеют лабиринтоподобную морфологию и состоят из хаотично ориентированных кристаллитов. По данным ПЭМ, пространство между наностенками заполнено аморфной фазой нитрида бора. Как и в случае использования ТЭАБ, между наностенками и кремниевой подложкой наблюдалось образование переходного аморфного слоя, на поверхности которого начинается кристаллизация параллельно ориентированных слоев h-BN. Следует отметить, что наностенки h-BN с волнистой морфологией из боразина получены не были. Вероятно, агломерация нанокристаллитов, удерживаемых силами когезии в аморфной матрице не позволяет реализоваться росту сильно деформированной волнистой структуре наностенок.

Наностенки h-BN, осажденные на поверхности GaAs(100), по структуре и морфологии были идентичны БННСт, полученным на кремниевой подложке. С помощью ПЭМ было обнаружено, что при синтезе на поверхности подложек GaAs(100) между наностенками и подложкой отсутствует переходный аморфный слой, и формирование параллельно ориентированных слоев h-BN начинается на поверхности GaAs. Наличие обогащенного галлием поверхностного слоя на подложке, образовавшегося в результате предварительного термического отжига при $T > 400^\circ\text{C}$, вероятно, облегчает зародышеобразование и кристаллизацию слоев h-BN.

Термический отжиг в воздушной атмосфере БННСт, синтезированных из боразина, так же приводит к их полному разрушению при 800°C . В то же время, термическое воздействие в атмосфере аргона с содержанием кислорода не более 0.01 об.% при 1100°C вызывает частичное окисление наностенок, сопровождающееся внедрением атомов кислорода в структуру с замещением атомов азота. Методом РФА обнаружено уменьшение области когерентного рассеяния после термического отжига, что вызвано окислением поверхностных слоев, приводящим к нарушению идеальной слоистой структуры h-BN в кристаллитах.

Спектры катодолуминесценции БННСт состоят из доминантной интенсивной полосы при ~ 370 нм и малоинтенсивной полосы при ~ 600 нм. Доминантная полоса является суперпозицией пиков эмиссии, связанных с наличием собственных дефектов – вакансий В или N и примесей кислорода. Малоинтенсивный пик, вероятнее всего, связан с наличием sp^3 -структуры BN и малым размером кристаллитов. После отжига в инертной атмосфере в спектрах люминесценции наблюдается существенное увеличение интенсивности эмиссии и сдвиг доминантной

полосы в УФ-область, что вызвано включением дополнительных атомов кислорода в структуру.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены границы областей существования фазовых комплексов различного состава, рассчитаны составы газовой фазы и осадков в системах B–N–H–O, B–N–H–O–Si, B–N–H–O–Ga–As и B–N–H–O–M (где M – Fe, Co или Ni) методом термодинамического моделирования процесса осаждения из газовой фазы с использованием в качестве исходной смеси боразина и аммиака в соотношении 1:1 и учетом влияния остаточной атмосферы в реакторе и материала подложки. Показано, что остаточная атмосфера может влиять на состав пленки. Образование конденсированных фаз при взаимодействии материала подложки (рассмотрены случаи подложек из Si, Fe и Co) с газовой фазой может приводить к возникновению переходного слоя, наличие которого было подтверждено экспериментально для случая кремниевой подложки.

2. Разработаны и реализованы низкотемпературные методики синтеза наностенок h-BN на поверхности различных подложек (Si(100), GaAs(100), Si(100)/Ni) с использованием метода плазмохимического осаждения из газовой фазы и смесей борорганических соединений: триэтиламинборана или боразина с аммиаком.

3. Показано, что структура наностенок h-BN зависит от типа исходного соединения: наностенки состоят из стопок слоев h-BN или хаотично ориентированных слоистых кристаллитов h-BN при синтезе из триэтиламинборана или боразина, соответственно.

4. Установлено, что температура синтеза является ключевым параметром для управления морфологическим типом наностенок h-BN. Вертикально ориентированные наностенки h-BN с лабиринтоподобной морфологией были получены из смеси триэтиламинборана и аммиака в интервале температур 400–600°C. Увеличение температуры синтеза до 700°C привело к получению хаотично ориентированных наностенок с волнистой морфологией. В случае осаждения из смеси $V_3N_3H_6-NH_3$ полученные наностенки имели лабиринтоподобную морфологию в интервале температур 400–700°C.

5. Проведено исследование зависимости свойств наностенок h-BN от их морфологии и структуры. Определено, что:

- вертикально ориентированные наностенки h-BN с лабиринтоподобной морфологией обладают высокой термической стабильностью и сохраняют исходную морфологию при отжиге вплоть до 1100°C. Наличие в атмосфере отжига кислорода (до 0.01 об.%) приводит к частичному окислению наностенок, в результате которого атомы кислорода замещают атомы азота в структуре h-BN. Это вызывает

нарушение слоистой структуры и деструкцию кристаллитов хаотично ориентированных наностенок. При высокой концентрации кислорода (около 21 об.%) наностенки h-BN остаются стабильными до температуры 600°C, выше которой наблюдалась деструкция образцов вне зависимости от их морфологии и структуры;

- морфология и структура наностенок h-BN существенно влияет на интенсивность и расположение пиков катодолуминесценции. Длина волны наиболее интенсивной полосы люминесценции изменяется от 350 до 550 нм. Показано, что увеличение концентрации кислорода содержащих связей после отжига приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции наностенок с лабиринтоподобной морфологией, что делает их перспективными для создания излучателей, работающих при высокой температуре;
- антибактериальная активность наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий зависит от их морфологии. Показано, что процент выживших бактерий после 1 часа взаимодействия с наностенками лабиринтоподобной морфологией составил $57.4 \pm 9.1\%$. Количество выживших бактерий в случае наностенок с волнистой морфологией – $51.7 \pm 8.2\%$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Merenkov I.S., Burovihina A.A., Zhukov Yu.M., Kasatkin I.A., Medvedev O.S., Zvereva I.A., Kosinova M.L. Thermal stability of UV light emitting boron nitride nanowalls // *Materials & Design*. – 2017. – V. 117. – P. 239-247.
2. Merenkov I.S., Kosinova M.L., Maximovskii E.A. Boron nitride nanowalls: low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis and optical properties // *Nanotechnology*. – 2017. – V. 28. – N. 18. – P. 185602.
3. Меренков И.С., Касаткин И.А., Максимовский Е.А., Алферова Н.И., Косинова М.Л. Вертикально ориентированные слои гексагонального нитрида бора: PECVD синтез из триэтиламинборана и структурные особенности // *Журн. структур. химии*. – 2017. – Т. 58. – № 5. – С. 1056-1064.
4. Ильинчик Е.А., Меренков И.С. Рентгеноэлектронное исследование влияния состава исходной газовой фазы на изменения электронного строения пленок гексагонального нитрида бора, полученных методом PECVD из боразин // *Журн. структур. химии*. – 2016. – Т. 57. – № 4. – С. 709-716.
5. Меренков И.С., Косинова М.Л., Ермакова Е.Н., Максимовский Е.А., Румянцев Ю.М. PECVD синтез наностенок гексагонального нитрида

- бора из смеси боразина и аммиака // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1183-1189.
6. Меренков И.С., Касаткин И.А., Косинова М.Л., Рентгенофазовое исследование вертикально ориентированных слоев h-BN, полученных методом PECVD из смесей боразина и аммиака или гелия // Журн. структур. химии. – 2015. – Т. 56. – № 6. – С.1227-1229.
 7. Merenkov I.S., Zhukov Yu.M., Kasatkin I.A., Zvereva I.A., Medvedev O.S., Kosinova M.L. Low-temperature synthesis and properties of h-BN nanowalls with different structure // Материалы The Joint EuroCVD 21 – Baltic ALD 15 Conference. –Линчепинг, 2017. – Р. 165.
 8. Меренков И.С., Косяков В.И., Косинова М.Л. Термодинамическое моделирование процесса химического осаждения нитрида бора в системе В–N–H–O–M (M = Ni, Fe, Co) // Материалы 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» – Санкт-Петербург, 2015. – С. 95.

МЕРЕНКОВ Иван Сергеевич

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
И СВОЙСТВА НАНОСТЕНОК ГЕКСАГОНАЛЬНОГО
НИТРИДА БОРА**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 29.06.2018г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 163
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090