

04;05;12

Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния

© А.А. Сивков, Д.С. Никитин, А.Я. Пак, И.А. Рахматуллин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: sivkova@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 августа 2012 г.

Реализован прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного кубического карбида кремния β -SiC в условиях воздействия сверхзвуковой импульсной струи углерод-кремниевой электроразрядной плазмы на медную преграду в атмосфере аргона. Получен порошкообразный продукт с высоким содержанием β -SiC, монокристаллы которого со средним размером около 100 нм имеют близкое к идеальному кристаллографическое оформление.

Карбид кремния представляет собой низкоплотный сверхтвердый материал и полупроводник с большой шириной запрещенной зоны, высокими допустимой напряженностью электрического поля, проводимостью, теплопроводностью, с очень высокой устойчивостью к внешним воздействиям (механическим, термическим, химическим и радиационным), а также с возможностью нанесения на него других структурных слоев. Поэтому в настоящее время ведутся исследования и разработки новых способов его синтеза, в том числе в ультрадисперсном состоянии [1,2].

Прямой плазмохимический синтез ультрадисперсного карбида кремния реализован в условиях воздействия сверхзвуковой импульсной струи и кремний-углеродной электроразрядной плазмы на медную преграду в атмосфере аргона при нормальном давлении и температуре. Струя генерировалась импульсным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [3] с графитовыми центральным электродом и ускорительным каналом (УК). Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии с $C = 6.0$ мФ. При зарядном напряжении $U_{ch} = 3.5$ кВ основные параметры импульса тока длительностью 300 мкс составили: амплитуда тока $I_m = 101$ кА, максимальное напряжение на электродах КМПУ $U_m = 1.16$ кВ, мощность разряда $P_m = 115$ МВт, подведенная энергия $W = 18$ кДж.

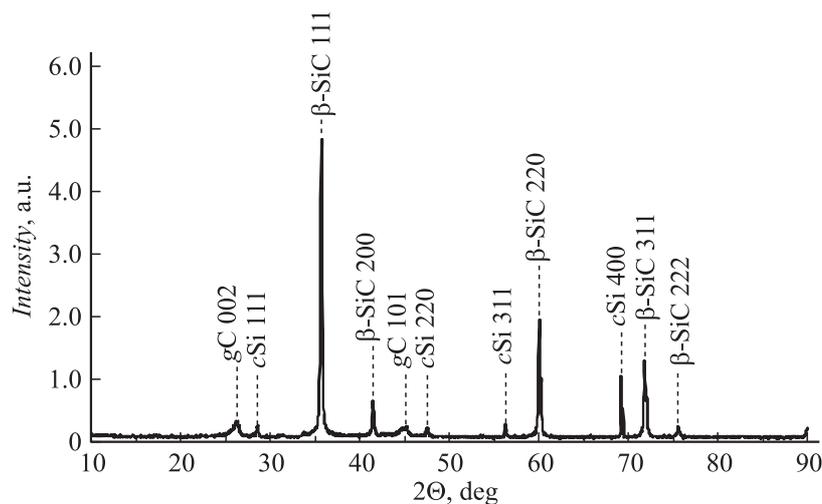


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка, полученного при соотношении масс прекурсоров Si:C—2:1.

В качестве прекурсоров использовались нанодispersный углерод (сажа) и микронный порошок кристаллического кремния, смесь которых массой ~ 1.0 г при соотношении компонентов 2:1 помещалась в область формирования плазменной структуры в начале УК и выполняла функцию инициирования дугового разряда.

Медная пластина-преграда располагалась перпендикулярно к продольной оси УК на расстоянии от его среза $l = 25$ мм. Вскрытие герметичной камеры-реактора производилось после полного осаждения порошкообразного продукта серого цвета, который без предварительной подготовки анализировался методами рентгеновской дифрактометрии. На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма, снятая на дифрактометре Shimadzu XRD6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Набор когерентных рефлексов на дифрактограмме свидетельствует о присутствии в составе продукта нескольких кристаллических фаз.

Структурно-фазовый анализ проведен с помощью программного пакета PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. Расчеты показали, что продукт синтеза состоит из фаз, кристаллографические параметры которых наиболее точно соответствуют следующим струк-

Основные данные рентгеноструктурного анализа

Фаза	Содержание, mass %	Параметр решетки, Å		ОКР, nm	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
		Эксперимент	PDF4+		
gC	19.3	$a = 2.4295$ $c = 6.7954$	$a = 2.4700$ $c = 6.7900$	15.0	0.7
C(Onions)	4.8	$a = 2.4591$ $c = 7.0088$	$a = 2.4700$ $c = 6.9700$	15.0	1.5
β -SiC	73.0	$a = 4.3487$	$a = 4.3480$	61.0	0.3
cSi	3.0	$a = 5.4054$	$a = 5.4190$	26.0	3.4

турным моделям: кубический карбид кремния β -SiC (SG: F-43m{216}), кубический кремний cSi (SG: F 43/d-32/m {227}), графит gC (SG: P6-3mc {186}), углеродные луковичные структуры C (Onions) (SG: P6-3mc {186}). Основные данные структурно-фазового анализа сведены в таблице.

В соответствии с полученными данными наибольшее содержание в продукте синтеза имеет фаза β -SiC, что свидетельствует о правильности выбора энергетических параметров опыта и подтверждает изначальное предположение о возможности синтеза данной фазы.

Несмотря на то что соотношение прекурсоров составлено с избытком кремния по отношению к стехиометрии SiC, суммарное содержание чисто углеродных фаз графита и луковичных структур ($\sim 25\%$) в синтезированном ультрадисперсном порошке превосходит по массе содержание кристаллического кремния ($\sim 3\%$). Этот факт обусловлен увеличением массы углерода за счет графита, эродируемого с поверхности УК и центрального электрода КМПУ. От присутствующих в продукте нанодисперсных углеродных фаз возможно избавиться путем их окисления в воздухе при температуре 400–800°C [4,5].

Следует отметить важную особенность, заключающуюся в том, что синтезированная фаза β -SiC со средним размером областей когерентного рассеяния ОКР ~ 60 nm характеризуется низкой дефектностью структуры, судя по низким величинам внутренних упругих микронапряжений $\Delta d/d$ и близким к стандартным (PDF4+) значениям постоянной решетки (см. таблицу).

Вышеприведенные данные XRD подтверждаются и дополняются результатами аналитических исследований методами просвечивающей

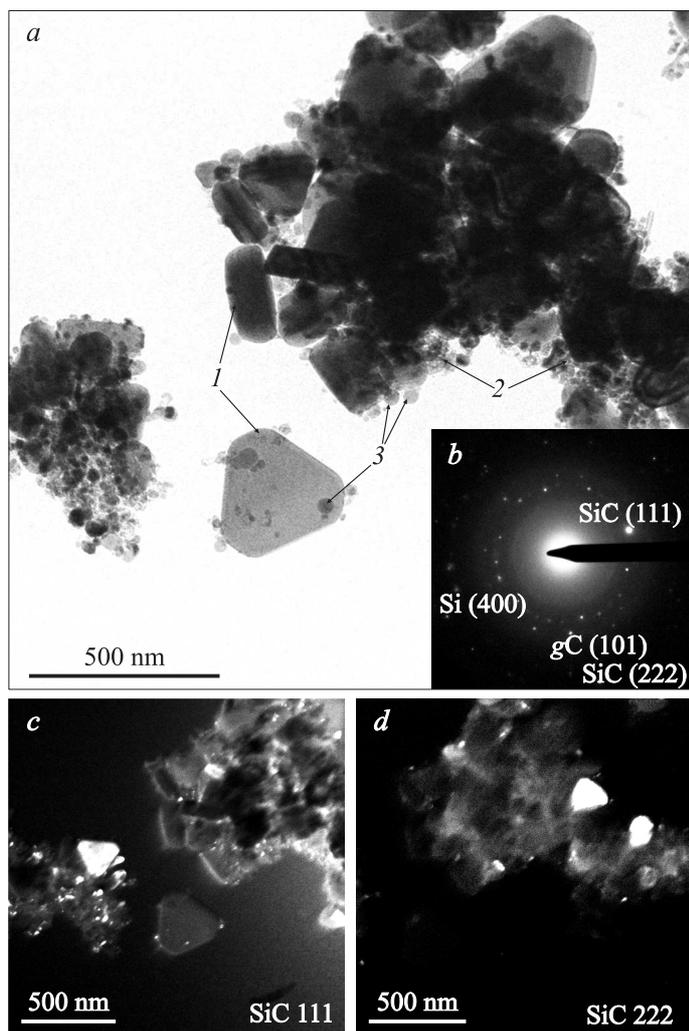


Рис. 2. Данные просвечивающей электронной микроскопии продукта синтеза.

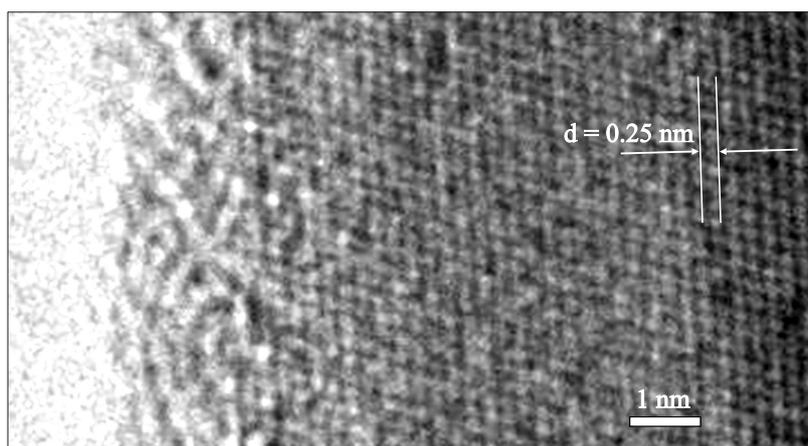


Рис. 3. HRTEM-снимок фрагмента крупного монокристалла (около 500 nm).

электронной микроскопии (ТЕМ), в том числе высокого разрешения (HRTEM). Данные, представленные на рис. 2, получены на просвечивающем микроскопе Philips CM12. На обзорном светлопольном ТЕМ-снимке (рис. 2, *a*) видно, что скопление частиц продукта синтеза состоит в основном из кристаллографически правильно оформленных объектов 1, имеющих форму равносторонних треугольников с усеченными вершинами. Такая форма характерна для монокристаллов кубического карбида кремния [6]. Наибольший размер частиц не превышает $\sim 500 \text{ nm}$, а по толщине более $\sim 200 \text{ nm}$. Эти частицы окружены множеством значительно меньших по размеру объектов 2, морфологию которых при таком разрешении охарактеризовать невозможно. Скорее всего, данный тип частиц относится к непрореагировавшим фазам прекурсоров. Кроме того, в продукте в небольшом количестве присутствуют округлые объекты 3 со средними размерами $\sim 25\text{--}50 \text{ nm}$. Индексация картины электронной дифракции на выделенной области (рис. 2, *b*) показала точное совпадение расчетных для указанных отражений значений межплоскостных расстояний со стандартными для $\beta\text{-SiC}$. При этом на темнопольных ТЕМ-снимках (рис. 2, *c* и *d*) отчетливо видно свечение отражающих плоскостей объектов 1 в свете когерентных рефлексов (111) и (222). Кроме того, в свете этих же

дифрагированных пучков наблюдается свечение контуров более мелких частиц этой фазы.

На рис. 3 представлен HRTEM-снимок фрагмента крупного (около 500 nm) монокристалла карбида кремния с измеренным значением межплоскостного расстояния. На этой и на других крупных и мелких частицах (объектах 1) получена одна и та же величина ~ 0.25 nm, наиболее близкая к межплоскостному расстоянию в направлении $[111]d_{111} = 0.251032$ nm β -SiC. Система плоскостей этого преимущественного направления данной фазы хорошо разрешается на HRTEM-снимках, дает сильнейший рефлекс на XRD, а дифрагированные на ней пучки электронов дают первое кольцо рефлексов на всех электронограммах. Отличительной особенностью наноразмерных и субмикронных кристаллов β -SiC является отсутствие упорядоченной оболочки, однако их поверхность покрыта достаточно равномерным слоем толщиной 1–3 nm высокодефектного псевдоаморфного материала.

Таким образом, основным результатом данной работы является демонстрация возможности прямого плазмодинамического синтеза ультрадисперсного кубического карбида кремния β -SiC, частицы которого представляют собой монокристаллы с близким к идеальному кристаллографическим оформлением размерами от ~ 10 до 500 nm.

Работа выполнена в ходе проекта „Динамический синтез нанодисперсных кристаллических фаз в газоплазменных системах с углеродом и азотом“ (рег. № 7.1659.2011) в рамках программы Госзадания „Наука“, с использованием оборудования Наносцентра ТПУ и Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ.

Список литературы

- [1] Лебедев А., Сбруев С. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2006. № 5. С. 28–41.
- [2] Андриевский Р.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 889–900.
- [3] Патент 2431947. F41B 6/00 РФ. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. 2010.
- [4] Коцеев А.П. // Рос. хим. журн. 2008. Т. II. С. 88–96.
- [5] Аполонская И.А., Тюрина А.В., Копылов П.Г., Образцов А.Н. // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2009. № 4. С. 72–75.
- [6] Feng A., Munir Z.A. // Metallurgical and Materials Transactions. B. Process Metallurgy & Mat. Proces. Sci. 1995. V. 26. N 3. P. 587–593.