

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ И УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ ПРОДУКТА

Никитин Д.С.

Научный руководитель: Сивков А.А., д.т.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: dima_n@sibmail.com

Карбид кремния впервые был получен с помощью графитовой электропечи американским инженером-исследователем Э.Ачесоном [1]. С самого начала этот материал использовался преимущественно в качестве абразивного. Впоследствии выяснилось, что карбид кремния – уникальный материал, обладающий широким спектром механических, теплофизических, электрических, радиационных свойств [2]. Это дает возможность создавать многофункциональную карбидокремниевую керамику, стойкую к физическим воздействиям, для применения в различных отраслях техники – машиностроении, химической и ядерной промышленности, энергетике и т.д. Одним из важнейших применений карбида кремния является использование его полупроводниковых свойств. На его основе создаются мощные и высоконадежные электронные устройства для работы в жестких условиях эксплуатации [3]. Кроме того, в последние годы активно развивается научное направление, занимающееся исследованием биологической совместимости карбида кремния и его применения в медицине [4]. Особенной областью исследования является синтез и применение нанодисперсных форм карбида кремния: порошков, покрытий [5], что обусловлено специфическими свойствами, появляющимися у материала в наноструктурном состоянии [6].

Известны многие способы получения карбида кремния. Основным в настоящий является традиционный метод Ачесона, не претерпевший с начала XX века принципиальных изменений [3]. Этим способом производятся тонны продукта простым и дешевым путем, однако продукт оказывается некачественным по составу и структуре, требует дополнительной очистки [3]. Производство SiC для нужд электроники ведется методом ЛЭТИ [3]. Для производства нанопорошков используются высокотемпературный синтез, плазмохимические методы, золь-гель способ [7]. Однако в настоящий момент все эти методы обладают недостатками, не позволяющие синтезировать продукт в достаточном количестве, необходимой дисперсности и структуры при малых энергозатратах и простоте процесса синтеза.

Учитывая, что для синтеза карбида кремния требуется создание экстремальных энергетических условий, возможно использовать плазмодинамический способ – синтез продукта осуществляется в гиперскоростной струе углерод-кремниевой электроразрядной плазмы. Генерирование плазменного потока происходит с помощью импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графито-

выми электродами [8]. В статье [9] указывалось на возможность получения нанодисперсных порошков карбида кремния плазмодинамическим способом на основе одного приведенного эксперимента.

В настоящей работе предлагается путь управления фазовым составом синтезируемого порошкообразного продукта. Рассматриваются два эксперимента по получению ультрадисперсных порошков. Суть метода следующая – в канал формирования плазменной структуры (КФПС) вводится смесь прекурсоров (кремния и углерода в виде сажи), которая при подведении к центральному электроду и электроду-стволу разности потенциалов от емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) переходит в плазменное состояние. Плазменный поток ускоряется и движется со скоростью, сравнимой со скоростью звука, в камере-реактор, где происходит формирование экстремальных энергетических условий (давления и температуры), способствующих прохождению химической реакции соединения кремния и углерода и получения карбида кремния SiC. При этом в двух предлагаемых для исследования экспериментах меняется соотношение кремния и углерода. Таким образом, управление фазовым составом синтезируемого порошка будет осуществляться за счет изменения соотношения прекурсоров в исходной смеси, закладываемой в КФПС. Значения параметров экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные параметры экспериментов

Параметр	Номер опыта	
	1	2
Напряжение, кВ	3	3
Емкость, мФ	6	6
Накопленная энергия, кДж	27	27
Подведенная энергия, кДж	18	19
Соотношение прекурсоров, Si/C, о.е.	2,5/1	3,0/1

В результате проведения экспериментов были получены порошкообразные продукты, которые снимались с камеры-реактора после ее охлаждения и осаждения порошка. Массовый выход составлял около 1 г в каждом опыте. При этом собранный продукт не подвергался какой-либо дополнительной обработке.

Синтезированный продукт был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK α -излучение). На рисунке 1 приведены в сравнении дифрактограммы продуктов каждого из опытов. На графиках отмечены максимумы интенсивности, соответствующие определенным кристаллическим фазам, которые присутствуют в продукте синтеза. Дифрактограммы порошков

были проанализированы с помощью программного пакета PowderCell 2.4 с использованием базы структурных данных PDF4+. Результаты этих исследований приведены в таблице 2.

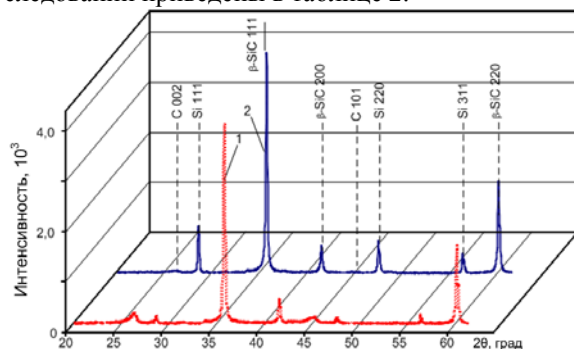


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы экспериментов 1 и 2

Таблица 2. Результаты структурно-фазового анализа рентгеновского дифракционного спектра

Фаза	№	Содержание, % масс.	ОКР, нм
gC	1	19,3	15,0
	2	4,9	33,0
C (Onions)	1	4,8	15,0
	2	3,0	10,0
β-SiC	1	73,0	61,0
	2	79,0	69,0
cSi	1	3,0	26,0
	2	13,2	63,0

В результате выявлено, что в состав продукта входят следующие кристаллические фазы: карбид кремния β-SiC (пространственная группа SG: F-43m{216}), кубический кремний Si(cub) (SG: F 43/d-32/m {227}), а также сочетание как минимум двух углеродных фаз: графита gC (SG: P6-3mc {186}) и луковичной структуры C (Onions) (SG: P6-3mc {186}). Преимущественное содержание в продукте имеет фракция кубического карбида кремния, ее соотношение практически не изменяется в зависимости от эксперимента – около 75 %. При этом все фазы в продукте нанодисперсны, судя по значениям областей когерентного рассеяния (ОКР).

Из таблицы 2 видно, что в продукте присутствуют чисто углеродные фазы в виде ультрадисперсного графита и луковичных структур, в суммарном количестве составляющие в первом случае около 25 %, во втором случае около 8%. Содержание чистого кремния в продукте синтеза также меняется: 3 % и 13,2 % соответственно в первом и втором случае. Следует отметить, что в обоих случаях смеси прекурсоров составлены с избытком кремния по отношению к стехиометрии SiC в связи с тем, что масса углерода увеличивается за счет графита, эродируемого с поверхности ускорительного канала и центрального электрода КМПУ. В результате в первом случае при меньшей избыточности исходного кремния (Si:C – 2,5:1), в продукте синтеза его остается не более

~3,0 %. Также остается небольшое количество не вступившего в соединение луковичного наногуглерода. Однако, при выходе около 73,0 % ожидаемой фазы β-SiC, продукт содержит достаточно много, около ~19,3 %, нанодисперсного графита, по-видимому, эродированного с электродов КМПУ. Во втором случае с большей избыточностью исходного кремния, заметно, до 79,0 %, повышается содержание карбида кремния при существенном увеличении содержания кристаллического кремния, около 13,2 %, и снижении чисто углеродных фаз в сумме до ~7,9 %. Исходя из представленных результатов представляется целесообразным использовать смесь прекурсоров в соотношении близком к стехиометрическому для карбида.

Таким образом, в настоящей работе представлены данные о проведении плазмодинамического синтеза нанодисперсного карбида кремния. Искомая фаза занимает в продукте преимущественное содержание. При этом, судя по результатам исследования продукта методами рентгеновской дифрактометрии, возможно управлять фазовым составом продукта синтеза за счет изменения соотношения прекурсоров в исходной смеси, закладываемой в канал формирования плазменной структуры коаксиального магнетоплазменного ускорителя.

1. Пат. 492 767 США. Production of artificial crystalline carbonaceous material / Acheson, G. – 1893.

2. Wesch W. Silicon carbide: synthesis and processing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 1996. - V.116. - P. 305-321.

3. Лучинин В., Таиров Ю. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия. – 2010. – Вып. 1. – С. 36-39.

4. Stephen E. Saddow. Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced. - USA: Elsevier, 2012. – 479 p.

5. Andrievski R.A. Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide // Reviews on advanced materials science. – 2009. – V.22. – P. 1-20.

6. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

7. Silicon Carbide: Synthesis and Properties / Edited by Rosario Gerhardt. – USA: InTech, 2011. – 546 p.

8. Патент РФ № 2431947 Коаксиальный магнетоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Приоритет от 30.04.2010.

9. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Письма в ЖТФ. – 2013. – Том 39, вып. 2. – С. 15-20.