

УДК 661.689

**А. А. Сивков, Д. С. Никитин, А. Я. Пак,
И. А. Рахматуллин** (г. Томск, Россия)

Получение ультрадисперсного кристаллического карбида кремния методом плазмодинамического синтеза

Реализован прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного кубического карбида кремния β -SiC в условиях воздействия сверхзвуковой импульсной струи углерод-кремниевой электропроводной плазмы на медную преграду в среде аргона. Получен порошкообразный продукт с высоким содержанием β -SiC, монокристаллы которого со средним размером ~ 100 нм имеют правильную естественную огранку.

Ключевые слова: плазмодинамический синтез, ультрадисперсный карбид кремния, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия.

Кристаллический карбид кремния обладает рядом уникальных свойств. Это низкоплотный сверхтвердый полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны, высокими допустимой напряженностью электрического поля, электропроводностью, теплопроводностью, устойчивый к внешним воздействиям (механическим, термическим, химическим и радиационным), допускающий нанесение на него других структурных слоев. Поэтому в настоящее время ведутся исследования и разработки новых способов его синтеза и получения в ультрадисперсном состоянии [1, 2].

В настоящей работе предпринята попытка реализации плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного карбида кремния в условиях воздействия сверхзвуковой импульсной струи углерод-кремниевой электропроводной плазмы на медную преграду в среде аргона при нормальном давлении и температуре. Струю генерировали импульсным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [3] с графитовыми центральным электродом и ускорительным каналом (УК). Электропитание ускорителя осуществляли от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи $C = 6,0$ мФ при зарядном напряжении $U_{зар} = 3,5$ кВ. В качестве прекурсоров использовали нанодисперсный углерод (сажа) и микронный порошок кристаллического кремния, смесь которых массой $\sim 1,0$ г помещали в область формирования плазменной структуры в начале УК (одновременно выполняла функцию инициирования дугового разряда). В экспериментах изменяли массовые соотношения прекурсоров Si:C (2,5:1 и 3:1).

На рис. 1 приведены типичные осциллограммы рабочего тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ на электродах КМПУ, а также кривые мощности $P(t)$ и потребляемой энергии $W(t)$. Медную пластину-преграду располагали перпендикулярно к продольной оси УК на расстоянии от его среза $l = 25$ мм. Вскрытие герметичной камеры-реактора производили после полного осаждения высокодисперсного продукта синтеза. Ультрадисперсный порошок (УДП) серого

цвета без предварительной подготовки анализировали методами рентгеновской дифрактометрии.

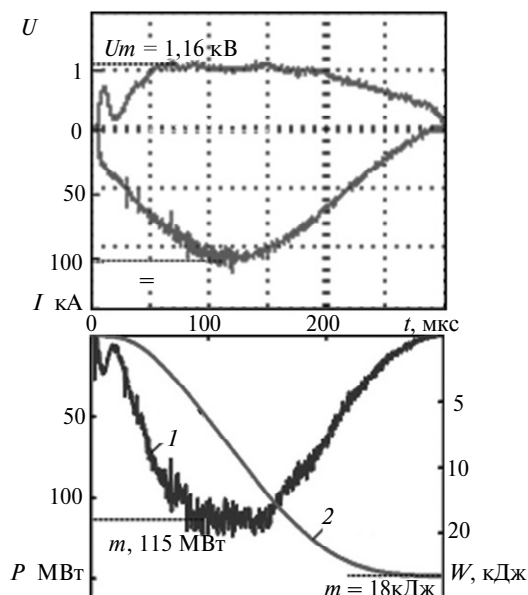


Рис. 1. Типичные осциллограммы рабочего тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ на электродах КМПУ, кривые мощности $P(t)$ (1) и потребляемой энергии $W(t)$ (2).

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы УДП, полученные при разных массовых соотношениях прекурсоров Si:C, снятые на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK α -излучение). Характер дифрактограмм с одинаковым набором когерентных рефлексов свидетельствует об одинаковом гетерофазном составе порошков и практически полном отсутствии рентгеноаморфной фракции. Структурно-фазовый анализ проведен с помощью программного пакета PowderCell 2.4 с использованием базы структурных данных PDF4+. Расчеты выполнены при загрузке структурных моделей кристаллических фаз, образование которых в рассматриваемой системе представляется наиболее вероятным. Расчеты показали, что в состав продукта входят кристаллические фазы, наиболее точно соответствующие следующим структурным моделям: кубического карбида кремния β -SiC (SG: F-43m{216}), кубического кремния Si (SG: F 43/d-32/m {227}), нанодисперсного графита gC (SG: P6-3mc {186}) и углеродных луковичных структур C-Onions (SG: P6-3mc {186}). Основные данные полнопрофильного анализа приведены в таблице. Видно, что ожидаемая фаза β -SiC является доминирующей.

Для обоих соотношений Si:C (2,5:1 и 3:1) смеси прекурсоров составлены с избытком кремния по отношению к стехиометрии SiC (с расчетом на увеличение массы углерода за счет эрозии графита с поверхности УК и центрального электрода КМПУ). При меньшей избыточности исходного кремния (Si:C – 2,5:1) в продукте синтеза его остается не более $\sim 3,0\%$ *. Кроме того, при выходе ожидаемой фазы SiC $\sim 73,0\%$ продукт содержит $\sim 4,8\%$ углеродных луковичных наноструктур и $\sim 19,3\%$ нанодисперсного графита, по-видимому, эродированного с поверхности УК. При большей избыточности исходного кремния заметно повышается (до $\sim 79,0\%$) содержание карбида

* Здесь и далее – % (по массе).

кремния при существенном увеличении (до ~ 13,2 %) доли кристаллического кремния и снижении (до ~ 7,9 %) суммарного содержания углеродных фаз. Представленные результаты показывают целесообразность использования смеси прекурсоров с небольшим недостатком сажи, который компенсируется эродированным углеродом.

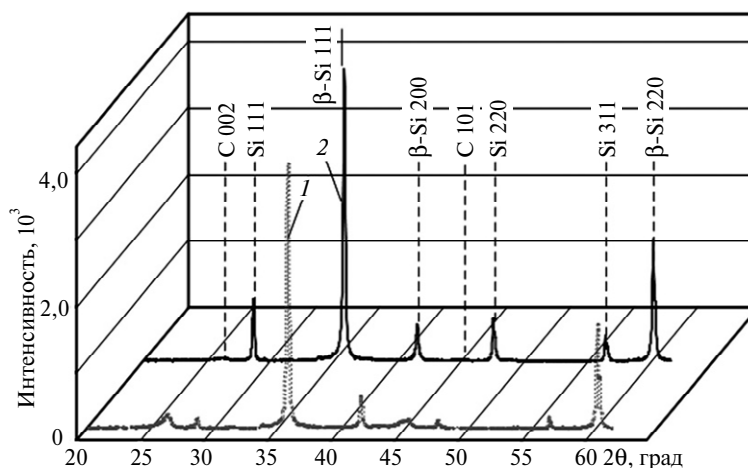


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных при разных массовых соотношениях прекурсоров Si:C – 2,5:1 (1), 3:1 (2).

Основные данные структурно-фазового анализа

| Фаза | Эксперимент | Si:C | Содержание, % (по массе) | Параметр решетки, Å | |
|----------|-------------|-------|--------------------------|---------------------|----------------------|
| | | | | эксперимент | по базе данных PDF4+ |
| gC | 1 | 2,5:1 | 19,3 | $a = 2,4295$ | $a = 2,4700$ |
| | | | | $c = 6,7954$ | $c = 6,7900$ |
| | 2 | 3,0:1 | 4,9 | $a = 2,3752$ | $a = 2,4700$ |
| | | | | $c = 6,7908$ | $c = 6,7900$ |
| C-Onions | 1 | 2,5:1 | 4,8 | $a = 2,4591$ | $a = 2,4700$ |
| | | | | $c = 7,0088$ | $c = 6,9700$ |
| | 2 | 3,0:1 | 3,0 | $a = 2,5034$ | $a = 2,4700$ |
| | | | | $c = 6,7908$ | $c = 6,9700$ |
| β-SiC | 1 | 2,5:1 | 73,0 | $a = 4,3487$ | $a = 4,3480$ |
| | 2 | 3,0:1 | 79,0 | $a = 4,3552$ | $a = 4,3480$ |
| cSi | 1 | 2,5:1 | 3,0 | $a = 5,4054$ | $a = 5,4190$ |
| | 2 | 3,0:1 | 13,2 | $a = 5,4100$ | $a = 5,4190$ |

Вышеприведенные данные рентгеновской дифрактометрии подтверждаются и дополняются результатами аналитических исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (электронный микроскоп Philips CM12), в том числе микроскопии высокого разрешения (HRTEM) (электронный микроскоп Jeol JEM 2100 F). Данные для Si:C – 2,5:1 представлены на рис. 3 и 4. На обзорном светлопольном ТЕМ-снимке (рис. 3, а) видно

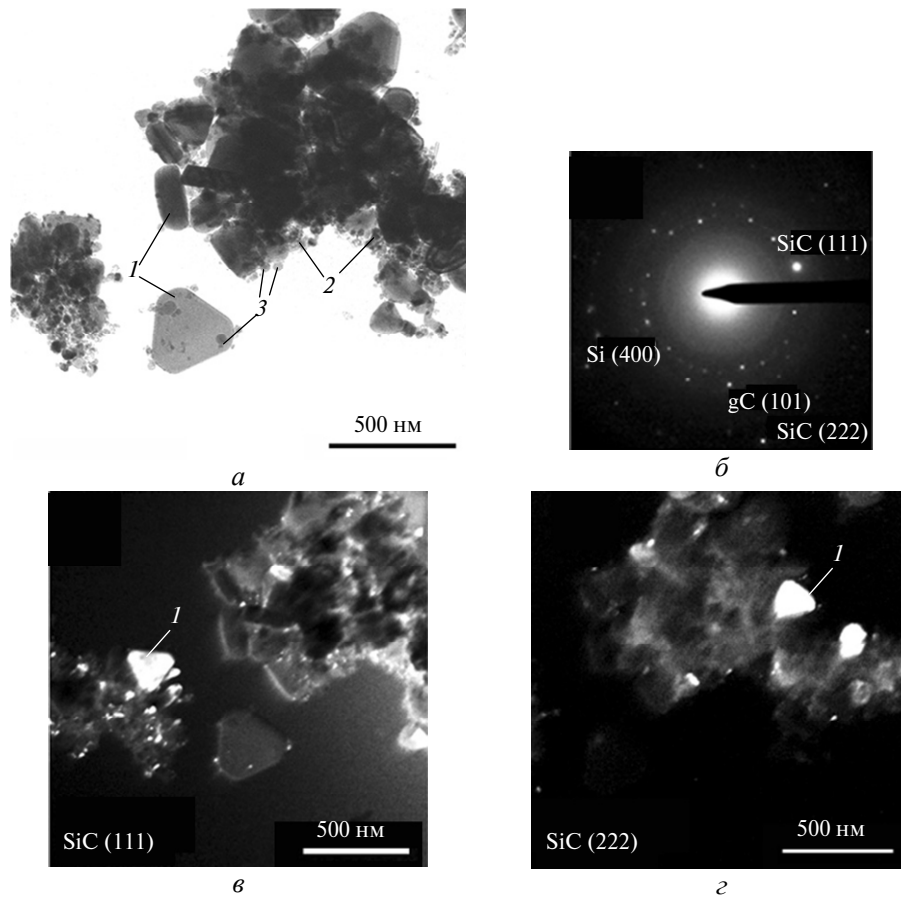


Рис. 3. Данные ТЕМ для продукта синтеза при Si:C – 2,5:1: светлопольный ТЕМ-снимок скопления объектов (а), картина электронной дифракции на выделенной области (б), темнопольные ТЕМ-снимки в свете рефлексов β -SiC (111) (в) и (222) (г).

скопление частиц нескольких морфологических типов. Основную долю частиц составляют правильно ограниченные объекты 1, имеющие в плане форму равносторонних треугольников с усеченными вершинами. Такая форма характерна для монокристаллов кубического карбида кремния [4]. Размер частиц в плане не превышает ~ 500 нм, а по толщине – ~ 200 нм. Эти частицы окружены множеством значительно меньших по размеру объектов 2, морфологию которых при данном разрешении охарактеризовать невозможно. Кроме того, в продукте в небольшом количестве присутствуют округлые объекты 3 с размерами 25–50 нм. Индексация картины электронной дифракции на выделенной области (см. рис. 3, б) показала точное совпадение расчетных значений межплоскостных расстояний со стандартными для β -SiC. При этом на темнопольных ТЕМ-снимках отчетливо видно свечение отражающих плоскостей объектов 1 при смещении апертурной диафрагмы в области когерентных рефлексов, индцированных как (111) (см. рис. 3, в) и (222) (см. рис. 3, г) фазы β -SiC. Кроме того, в свете этих же дифрагированных пучков наблюдается свечение контуров более мелких частиц. Для большей убедительности на рис. 4, а приведено увеличенное светлопольное ТЕМ-изображение одного из наиболее крупных объектов 1 и снятая на нем, практически “идеальная” по расположению рефлексов {111} и величине межплоскостных расстояний для β -SiC ($d_{111} = 2,51032 \text{ \AA}$), дифракционная картина.

Такой же объект в ином ракурсе и с явно выделяющейся системой экстинкционных контуров показан на рис. 4, б. В совокупности приведенные на рис. 3 и 4 данные однозначно показывают, что объекты 1 являются монокристаллами кубического карбида кремния β -SiC.

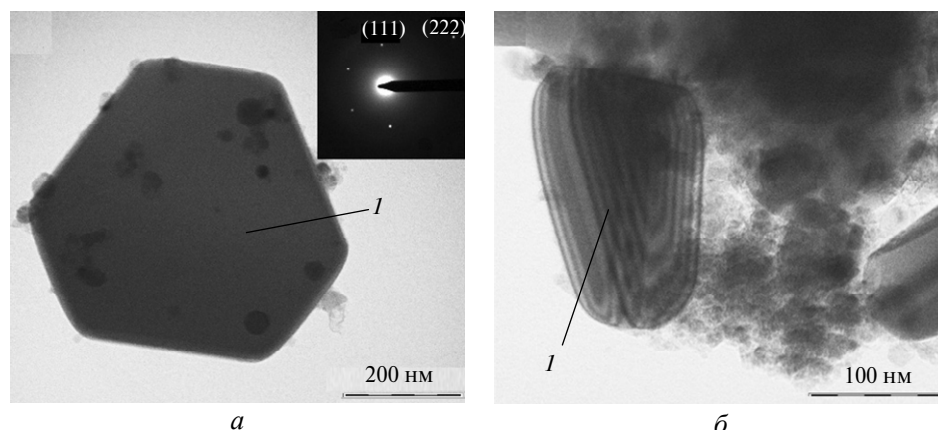


Рис. 4. ТЕМ-снимки монокристаллов кубического карбида кремния в продукте плазмодинамического синтеза (Si:C – 2,5:1): крупный монокристалл и снятая на нем дифракционная картина (а), монокристалл с системой экстинкционных контуров (б).

Данные ТЕМ-продукта, полученного при повышенном содержании кремния в смеси прекурсоров (Si:C – 3,0:1), приведены на рис. 5. Анализ светлопольных микроснимков показывает преобладание в продукте объектов 1 и заметное присутствие округлых объектов 3 (см. рис. 3). Наиболее мелкие объекты 2 с неопределенной морфологией практически отсутствуют. Электронограмма (рис. 5, б), снятая на выделенной области, отличается наличием большого числа когерентных рефлексов, укладываемых на четыре концентрических кольца. Первое, второе и четвертое кольца (от основного пучка) однозначно соответствуют отражениям на системах плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и $\{311\}$ кубической фазы β -SiC. Об этом свидетельствуют темнопольные ТЕМ-снимки, полученные в свете указанных рефлексов. На них хорошо видны другие отражающие плоскости и экстинкционные контуры объектов 1 в отличие от изображений на рис. 3. Третье кольцо рефлексов соответствует отражениям на плоскостях $\{222\}$ фазы кубического кремния Si. В свете соответствующих дифрагированных пучков на темнопольных микроснимках выделяются плоскости и толщинные контуры округлых объектов 3, которые можно идентифицировать как наночастицы кристаллического кремния, образовавшиеся из жидкой фазы в плазмодинамическом процессе. На всех темнопольных микроснимках (см. рис. 3 и 5) наблюдается свечение большого числа очень мелких контуров в основном в свете рефлексов фазы β -SiC, что говорит о достаточно широком (от 10 до 500 нм) распределении по размерам частиц этой фазы.

На рис. 6 представлены HRTEM-снимки фрагментов крупного (~ 500 нм) и сравнительно мелких (~ 50 и ~ 20 нм) монокристаллов кубической фазы карбида кремния (судя по измеренным величинам межплоскостных расстояний). На крупных и мелких частицах (объектах 1, см. рис. 3) получена одна и та же величина (~ 0,251 нм), наиболее близкая к межплоскостному расстоянию в направлении $[111]$ β -SiC ($d_{111} = 0,251032$ нм). Система плоскостей этого преимущественного направления данной фазы хорошо разрешается на

HRTEM-снимках, дает сильнейший рефлекс на рентгеновских дифрактограммах, а дифрагированные на ней пучки электронов дают первое кольцо рефлексов на всех электроннограммах. Отличительной особенностью наноразмерных и субмикронных кристаллов β -SiC являются отсутствие упорядоченной оболочки, но их поверхность покрыта достаточно равномерным слоем толщиной 1–3 нм псевдоаморфного материала.

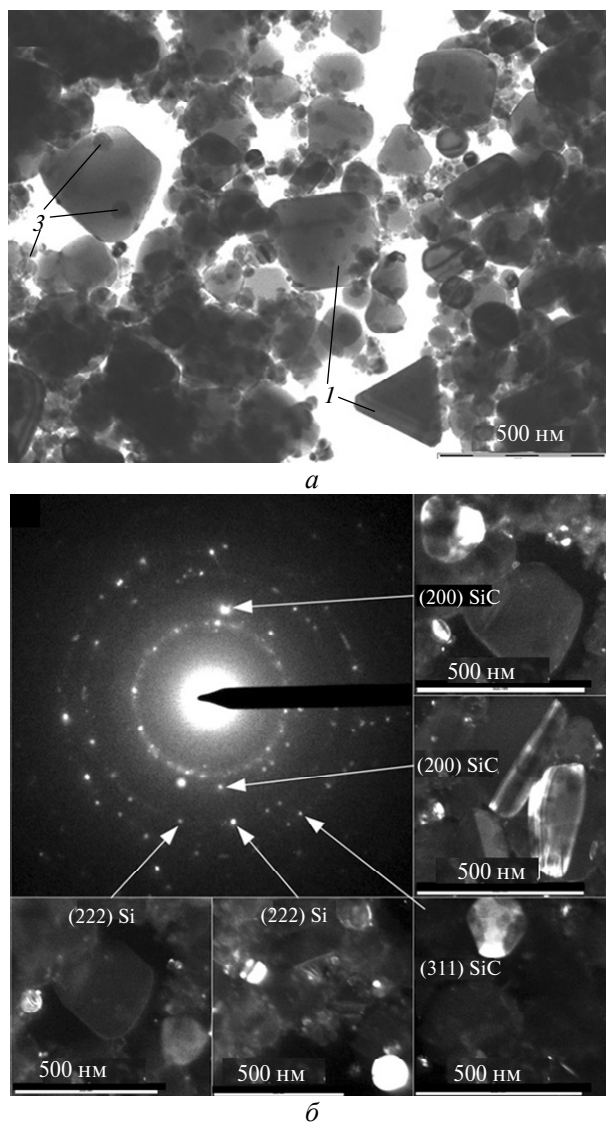


Рис. 5. Данные TEM для продукта синтеза при Si:C – 3,0:1: светопольный TEM-снимок скопления объектов (а), картина электронной дифракции на выделенной области и темнопольные TEM-снимки в свете рефлексов β -SiC (200) и (311) и Si (222) (б).

На рис. 7, а приведен HRTEM-снимок типичного наноразмерного (15–20 нм) объекта 3 (см. рис. 3) с упорядоченной структурой и заметной границей. Прямое измерение межплоскостного расстояния дает среднее значение 0,312 нм, что практически совпадает со стандартной величиной $d_{111} = 0,312866$ нм для фазы кубического кремния в направлении [111]. В продукте синтеза при Si:C – 2,5:1 такого типа объектов значительно меньше, чем в

продукте синтеза при Si:C – 3,0:1, а их размеры в среднем соответствуют размерам ОКР (см. таблицу). По совокупности приведенных данных объекты 3 однозначно идентифицируются как нанокристаллы кубической фазы кремния, не вступившего в соединение с углеродом. Кроме того, видно, что объект 3 находится на более крупной частице, имеющей кристаллическую оболочку. На следующем HRTEM-снимке (рис. 7, б) показана группа таких частиц размером 10–30 нм с хорошо различимым дальним порядком кристаллической сердцевины. Измеренное среднее (0,34 нм) значение межплоскостного расстояния наиболее точно соответствует $d_{002} = 0,3395$ нм фазы графита. Расстояние между плоскостями структуры оболочки составляет 0,36–0,38 нм, т. е. соответствует возможным межслоевым расстояниям луковичных и тубулярных углеродных структур [5]. Вероятно, эродированные с электродов КМПУ нанокристаллы графита являются зародышами, на которых происходит формирование луковичных структур. В силу невысокой и практически одинаковой плотности материала углеродных наноструктур в большинстве случаев по TEM и HRTEM изображениям трудно охарактеризовать морфологию частиц в скоплениях. На рис. 7, в показана наиболее типичная картина скопления множества углеродных нанокристаллов вблизи крупных частиц β -SiC, а также электронограмма высокого разрешения на выделенной области. В отличие от приведенных выше дифракционных картин, здесь отчетливо выделяется первое кольцо из микрорефлексов, которое соответствует системе плоскостей {002} нанокристаллических углеродных фаз (графит, луковичные структуры, $d = 0,34$ –0,36 нм).

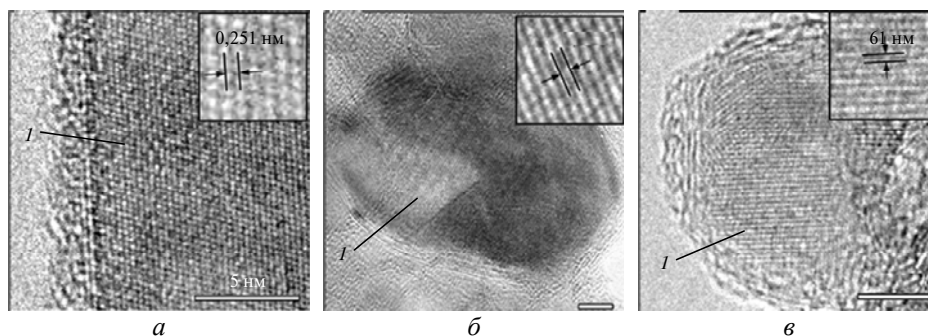


Рис. 6. HRTEM-снимки кристаллов карбида кремния: фрагмент крупного (~ 500 нм) монокристалла (а) и мелкие монокристаллы размером ~ 50 (б) и ~ 20 (с) нм.

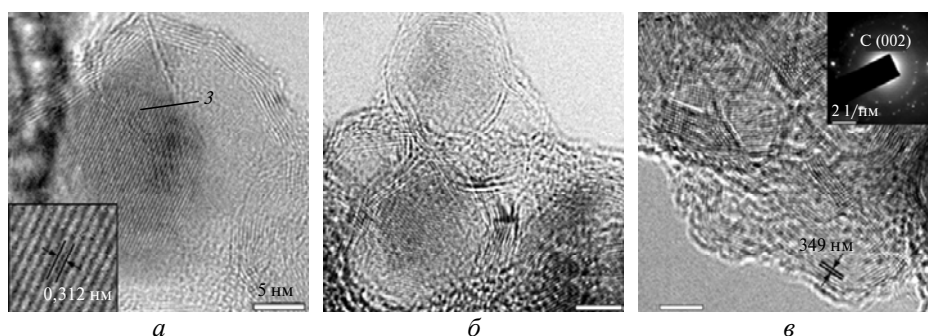


Рис. 7. HRTEM-снимки наноразмерных объектов в продукте плазмодинамического синтеза: нанокристаллы кремния (а), графита в углеродной оболочке (б), углеродных фаз (в).

Таким образом, основным результатом данной работы является демонстрация возможности прямого плазмодинамического синтеза ультрадисперсного кубического карбида кремния β -SiC, частицы которого представляют собой монокристаллы размерами порядка 10–500 нм с близкой к идеальной естественной огранкой.

Работа выполнена в рамках программы Государственного задания ВУЗам в части проведения научно-исследовательских работ (регистрационный номер 716592011, шифр организации 2.329.2012), с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Томского государственного университета, а также Наноцентра Томского политехнического университета.

Реалізовано прямий плазмодинамічний синтез ультрадисперсного кубічного карбїду кремнію β -SiC в умовах впливу надзвукового імпульсного струменя вуглець-кремнієвої електророзрядної плазми на мідну перепону в середовищі аргону. Одержано порошокподібний продукт з високим вмістом β -SiC, монокристали якого з середнім розміром ~ 100 нм мають правильне природне огранування.

Ключові слова: плазмодинамічний синтез, ультрадисперсний карбід кремнію, рентгенівська дифрактометрія, просвічувальна електронна мікроскопія.

The direct plasmodynamic synthesis of β -SiC ultradispersed cubic silicon carbide under the action of supersonic pulse flow of carbon-silicon electric-discharge plasma onto a copper barrier in the argon atmosphere has been realized. A powdered product with a high β -SiC content has been obtained, whose single crystals have a mean size of about 100 nm and crystallographic habit close to the ideal one.

Keywords: plasmodynamic synthesis, ultradispersed silicon carbide, X-ray diffractometry, transmission electron microscopy.

1. Лебедев А., Сбруев С. SiC-электроника. Прошлое, настоящее, будущее // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2006. – № 5. – С. 28–41.
2. Андриевский Р. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. – 2009. – № 78(1). – С. 889–900.
3. Пат. 2431947 РФ, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А. А. Сивков, А. Я. Пак. – Заявл. 30.04.10; Опубл. 20.10.11, Бюл. № 29.
4. Feng A., Munir Z. A. Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of β -SiC // Metall. Mater. Trans. B: Proc. Metall. & Mat. Proces. Sci. – 1995. – 26, N 3. – С. 587–593.
5. Bystrzejewski M., Rummeli M. H., Gemming T. et al. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles // New Carbon Mater. – 2010. – 25, N 1. – P. 1–8.

Томский политехнический ун-т

Поступила 15.09.12