

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ SI-C НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА

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

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия (634050, Томск, проспект Ленина, 30), e-mail: dima_n@sibmail.com

Осуществлен плазмодинамический синтез ультрадисперсного кубического карбида кремния β -SiC при воздействии сверхзвуковой импульсной струи углерод-кремниевой электроразрядной плазмы на медную преграду в атмосфере аргона. Синтез реализован в системе импульсного высокопоточного коаксиального магнетоплазменного ускорителя с графитовыми электродами при электропитании установки от емкостного накопителя энергии. Получено несколько экспериментальных образцов порошкообразного продукта синтеза. Судя по результатам исследования ультрадисперсного продукта наиболее известными современными методиками (рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия), фаза β -SiC имеет преимущественное содержание (около 80 %). Произведено сравнение результатов экспериментов, выполненных при различных уровнях поведенной энергии, показавшее, что при увеличении энергии плазменного выстрела происходит рост размеров кристаллитов карбида кремния. Пояснены причины явления роста кристаллов и показана возможность регулирования дисперсностью продукта синтеза.

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

THE INFLUENCE OF ENERGY PARAMETERS OF THE PLASMADYNAMIC SYNTHESIS PROCESS IN THE SI-C SYSTEM ON ULTRADISPERSED PRODUCT CHARACTERISTICS

Sivkov A. A., Nikitin D. S., Pak A. Ya., Rakhmatullin I. A.

National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, street Lenina, 30), e-mail: dima_n@sibmail.com

The plasmodynamic synthesis of the ultradispersed cubic silicon carbide was realized in an electric hypervelocity pulse jet of a carbon-silicon electric discharge plasma influenced on a copper target in an argon atmosphere. The synthesis was carried out in the system of a pulse high current coaxial magnetoplasma accelerator with graphite electrodes which was powered by a storage condenser. It was produced some experimental samples of a powder product. A β -SiC phase has a primary content judging by results of ultradispersed product research by modern methods (a X-ray diffractometry, a transmission electron microscopy). It was compared results of experiments which were made by different levels of supplied energy. It showed that sizes of crystals grow when energy of a plasma shot increases. Causes of crystals growth were explained and a possibility of regulation of synthesized product dispersion was shown.

Key words: plasmadynamic synthesis, cubic silicon carbide, X-ray diffractometry, transmission electron microscopy.

Введение

Интерес к синтезу карбида кремния обусловлен тем, что он 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. По этой причине в настоящее время ведутся исследования и разработки новых способов его синтеза, в том числе в ультрадисперсном состоянии [1,2,5].

В настоящей работе предпринята попытка реализации плазодинамического синтеза и получения ультрадисперсного карбида кремния в условиях воздействия сверхзвуковой импульсной струи углерод-кремниевой 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), конструкция которого приведена на рис.1.

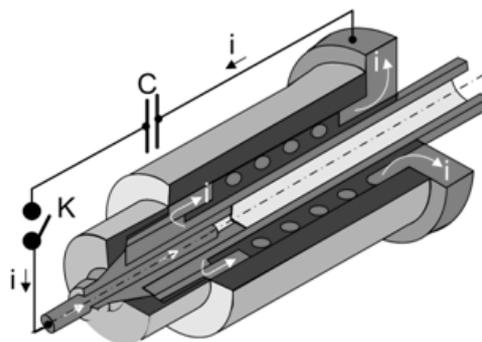


Рис. 1. Конструкция КМПУ

Экспериментальная часть

Магнитоплазменный ускоритель получал электропитание от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи 6,0 мФ при различных зарядных напряжениях 3,5 кВ и 3,0 кВ; значения накопленной энергии изменялись от 36,75 кДж в первом до 29,70 кДж во втором опыте, подведенной – от 27,00 кДж до 19,00 кДж. Прекурсорами при осуществлении эксперимента служили нанодисперсный углерод и микронный порошок кристаллического кремния, смесь которых массой ~1,0 г помещалась в область формирования плазменной структуры в начале УК. На рис. 2 приведены типичные осциллограммы рабочего тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$ на электродах КМПУ, а также кривые мощности $P(t)$ и потребляемой энергии $W(t)$.

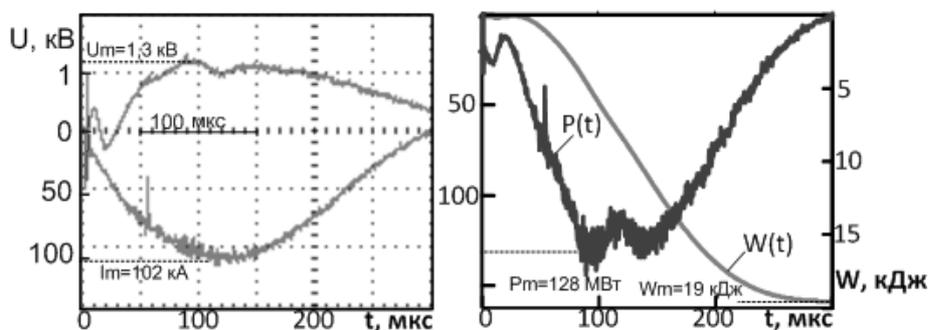


Рис.2. Типичные осциллограммы рабочего тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$ на электродах КМПУ, кривые мощности $P(t)$ и потребляемой энергии $W(t)$

Медная пластина-преграда располагалась перпендикулярно к продольной оси УК на расстоянии от его среза 25 мм. После полного осаждения высокодисперсного продукта синтеза было произведено вскрытие герметичной камеры-реактора.

Исследование продукта синтеза

Собранный ультрадисперсный порошок (УДП) серого цвета без предварительной подготовки анализировался методами рентгеновской дифрактометрии. На рис. 3 приведены в сравнении рентгеновские дифрактограммы УДП, полученных при разных уровнях потребленной энергии, снятые на дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK α -излучение). Характер дифрактограмм с одинаковым набором когерентных рефлексов свидетельствует об одинаковом гетерофазном составе порошков и практически полном отсутствии рентгеноаморфной фракции.

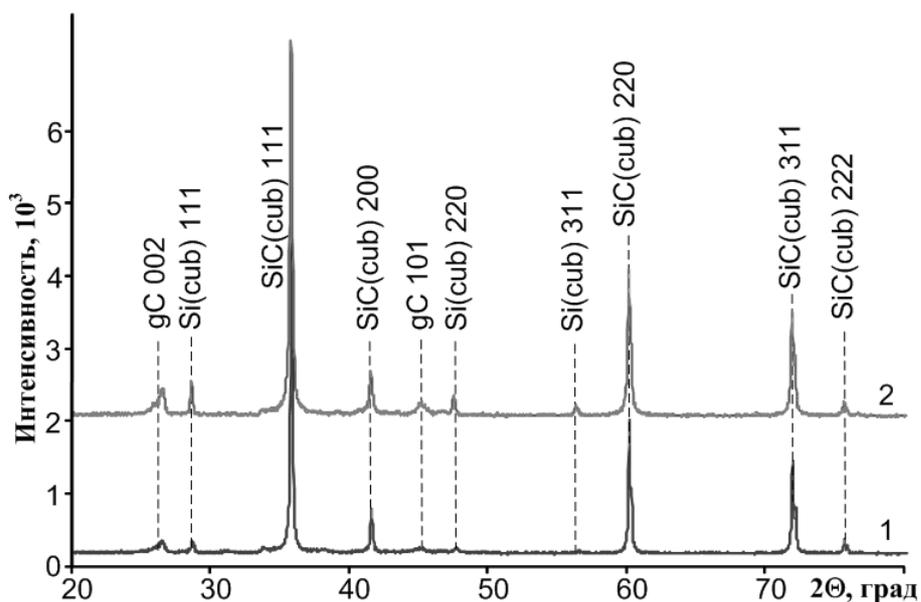


Рис.3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза: 1 – опыт № 1, 2 – опыт № 2

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. При расчете выяснилось, 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 сведены в таблице 1. Видно, что ожидаемая фаза β -SiC является доминирующей, причем ее содержание незначительно изменяется при уменьшении энергии плазменной струи (~80,0 %). Это вполне соответствует представлениям о возможности реализации синтеза данной фазы в приведенных энергетических условиях.

Таблица 1. Основные данные структурно-фазового анализа

Фаза	$\frac{H}{L}$	Подведенная	Содержание,	Параметр решетки, Å	ОКР,	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
------	---------------	-------------	-------------	---------------------	------	----------------------------

		энергия, кДж	% (масс)	Эксперимент	PDF4+	нм	
gC	1	29,7	11,0	a=2,4438 c=6,7693	a=2,4700 c=6,7900	16,2	2,4
	2	3,0:1	4,9	a=2,3752 c=6,7908	a=2,4700 c=6,7900	33,0	3,8
C- Onions	1	2,5:1	4,4	a=2,4589 c=6,8948	a=2,4700 c=6,9700	14,6	0,4
	2	3,0:1	3,0	a=2,5034 c=6,7908	a=2,4700 c=6,9700	10,0	8,5
β -SiC	1	2,5:1	82,3	a=4,3583	a=4,3480	95,6	0,25
	2	3,0:1	79,0	a=4,3552	a=4,3480	69,0	0,66
cSi	1	2,5:1	2,2	a=5,4121	a=5,4190	42,7	1,4
	2	3,0:1	13,2	a=5,4100	a=5,4190	63,0	0,7

В продукте синтеза присутствуют примесные фазы общим содержанием ~20,0 % в виде графита, углеродных луковичных структур и кубического кремния, которые являются непрореагировавшими прекурсорами. Рост содержания чисто углеродных фаз при увеличении энергии возможно объяснить повышенным электроэрозионным износом графитовых электродов. Уменьшение количества чистого кремния обусловлено большей возможностью протекания реакции при более высоких энергетических параметрах.

По приведенным значениям ОКР видно, что с ростом энергии плазменного выстрела наблюдается значительное увеличение размеров кристаллитов. Обусловлено это, по-видимому, повышением P,t-параметров в скачке уплотнения, индуцированном вблизи преграды, с увеличением энергии плазменного выстрела.

Данные, полученные при исследовании продукта синтеза методами рентгеновской дифрактометрии, подтверждаются и дополняются результатами исследования, методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Микроснимки одинакового разрешения, полученные для опытов 1 и 2 с помощью просвечивающей электронной микроскопа Phillips CM 12, представлены на рис. 4 а и рис. 4 б соответственно.

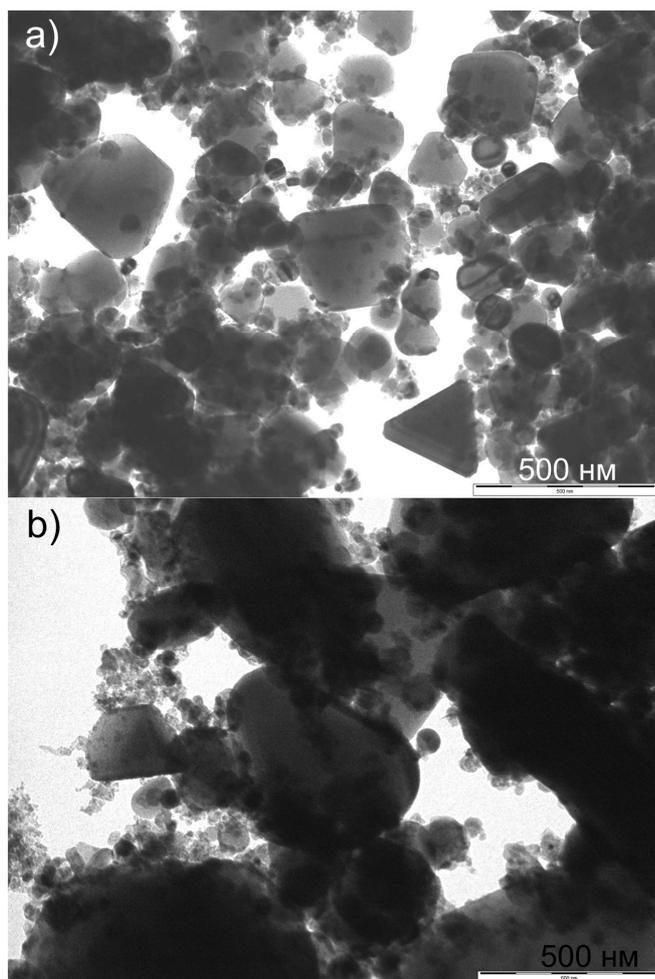


Рис. 4. ТЕМ-микроснимки синтезированных порошков: а) в опыте № 1, б) в опыте № 2

Визуальное сравнение снимков позволяет сказать, что частицы продукта во втором случае имеют гораздо большие размеры, самые крупные кристаллы достигают 900–950 нм. При этом продукт в обоих опытах содержит два вида частиц: доминирующие в продукте, кристаллографически оформленные в виде усеченных треугольников кристаллы и мелкодисперсные образования неопределенной формы. Кроме того, эти два вида частиц значительно различаются по размерам, от нескольких десятков и до нескольких сотен нанометров соответственно. Таким образом, частицы первого вида можно отнести к карбиду кремния кубической сингонии, что вполне согласуется с существующими представлениями о форме и характере роста кристаллов данной фазы [4]. Частицы второго типа, скорее всего, являются фазами непрореагировавших прекурсоров: кремния и углерода.

По имеющимся микроснимкам были построены распределения по размерам частиц синтезированного продукта. Выборка частиц достигала до 700 единиц в каждом из расчетов без учета кристаллов не характерной для кубического карбида кремния морфологии. Полученные гистограммы распределения приведены на рис. 5. Видно, что имеет место увеличение среднего размера частиц от 120 до 140 нм с повышением подведенной энергии от 19,00 до 29,70 кДж. При этом в первом случае обнаруживается значительное количество

частиц, размеры которых достигают 950 нм. Результатами статистической обработки ТЕМ-снимков подтверждается тенденция роста кристаллов синтезированного продукта при увеличении уровня энергии плазменного выстрела, выявленная при исследовании УДП методами рентгеновской дифрактометрии.

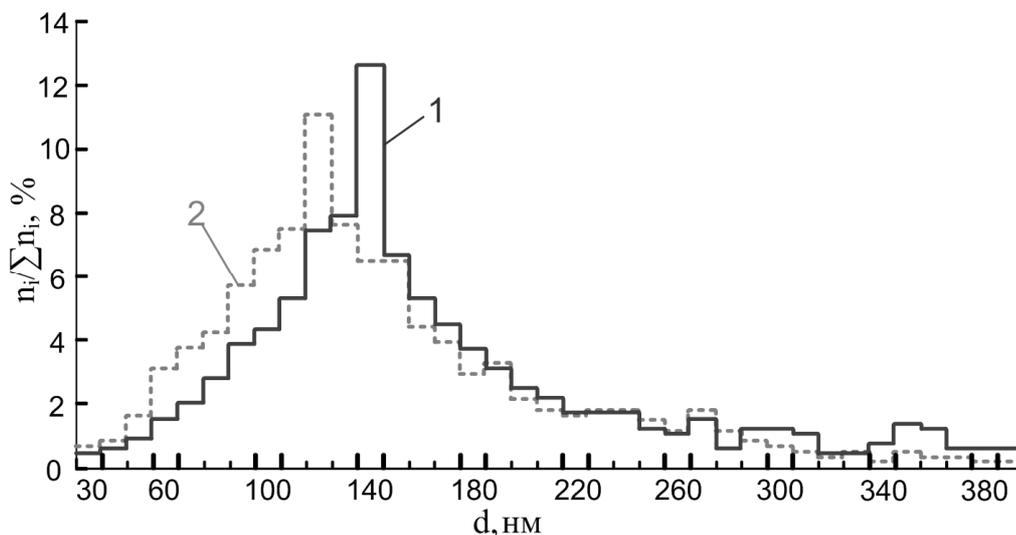


Рис. 5. Распределения по размерам частиц: 1 – опыт № 1, 2 – опыт № 2

Таким образом, в работе проведена демонстрация возможности плазмодинамического синтеза нанодисперсного кубической фазы карбида кремния. При этом регулирования гранулометрическим составом продукта синтеза в рассматриваемой системе возможно добиться изменением уровня подведенной энергии

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

Список литературы

1. Андриевский Р. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. – 2009. – №78 (1). – С. 889-900.
2. Лебедев А., Сбруев С. SiC-электроника. Прошлое, настоящее, будущее // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. – 2006. – № 5. – С. 28-41.
3. Сивков А. А., Пак А. Я. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель // Патент России 2431947. – 2011. – Бюл. № 29.
4. Feng A., Munir Z. A. Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of b-SiC // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Mat. Proces. Sci. – 1995. – 26, № 3. – P. 587-593.

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

Рецензенты:

Найден Евгений Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Сибирский физико-технический институт, Научно-образовательный центр «Функциональные материалы радио и оптоэлектроники» (НОЦ ФМРО), г. Томск.

Коханенко Андрей Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, радиофизический факультет, кафедра квантовой электроники и фотоники, г. Томск.