

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

## ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ И ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ ЭНЕРГИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТА СИНТЕЗА

*Ключевые слова:* плазмодинамический синтез, нанодисперсный карбид кремния.

*Реализован плазмодинамический синтез нанодисперсного кубического карбида кремния  $\beta$ -SiC при воздействии сверхзвуковой импульсной струи углерод-кремниевой электроразрядной плазмы на медную преграду в атмосфере аргона. Получено несколько образцов порошкообразного продукта с высоким содержанием  $\beta$ -SiC. Произведено сравнение результатов экспериментов, выполненных при различных уровнях поведенной энергии, показавшее, что при увеличении энергии плазменного выстрела происходит рост размеров кристаллитов карбида кремния.*

*Keywords:* plasmodynamic synthesis, nanodispersed silicon carbide.

*The plasmodynamic synthesis was realized in an electric hypervelocity pulse jet of a carbon-silicon electric discharge plasma influenced on a copper target in an argon atmosphere. It was produced some samples of a powder product with a high content of  $\beta$ -SiC. 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.*

### Введение

Интерес к синтезу карбида кремния обусловлен наличием у него целого ряда уникальных механических, тепловых и электрофизических свойств: сверхтвердости, высокой устойчивости к коррозионному, радиационному, тепловому воздействию, высоких ширины запрещенной зоны и допустимой напряженности электрического поля [1]. Кроме того, ведутся исследования по синтезу данного материала в нанодисперсном состоянии [2], что позволит добиться улучшения свойств получаемой керамики.

В настоящей работе предпринята попытка реализации плазмодинамического 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).

### Экспериментальная часть

Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи  $C=6,0$  мФ при различных зарядных напряжениях  $U_{зар1}=3,5$  кВ и  $U_{зар2}=3,0$  кВ. Таким образом, в экспериментах изменялись значения накопленной и подведенной энергии от  $W_{нак1}=36,75$  кДж и  $W_{нак2}=27,00$  кДж до  $W_{подв1}=29,70$  кДж и  $W_{подв2}=19,00$  кДж соответственно. В качестве прекурсоров использовались нанодисперсный углерод (сажа) и микронный порошок кристаллического кремния, смесь которых массой  $\sim 1,0$  г помещалась в область формирования плазменной структуры в начале УК и одновременно выполняла функцию иницирования дугового разряда. При зарядном напряжении  $U_{зар2}=3,0$  кВ основные параметры импульса тока длительностью 300 мкс составили: амплитуда тока  $I_m=102$  кА, максимальное напряжение на электродах КМПУ  $U_m=1,3$  кВ, мощность разряда  $P_m=128$  МВт.

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. 1 приведены в сравнении рентгеновские дифрактограммы УДП, полученных при разных уровнях потребленной энергии, снятые на дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK $\alpha$ -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. При расчете выяснилось, что в состав продукта входят кристаллические фазы, наиболее точно соответствующие следующим структурным моделям: кубического карбида кремния  $\beta$ -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  $\beta$ -SiC является доминирующей, причем ее содержание незначительно изменяется при уменьшении энергии плазменной струи ( $\sim 80,0$  %). Это вполне соответствует представлениям о возможно-

сти реализации синтеза данной фазы в приведенных энергетических условиях.

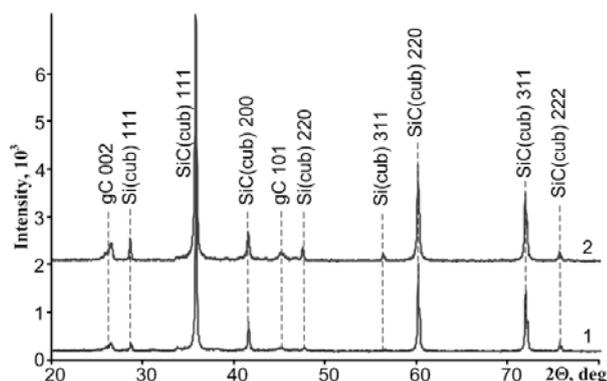


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза: 1 – опыт №1, 2 – опыт №2

Таблица 1 – Основные данные структурно-фазового анализа

Фаза	Опыт №	Содержание, % (масс)	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
gC	1	11,0	16,2	2,4
	2	4,9	33,0	3,8
C-Onions	1	4,4	14,6	0,4
	2	3,0	10,0	8,5
$\beta$ -SiC	1	82,3	95,6	0,25
	2	79,0	69,0	0,66
cSi	1	2,2	42,7	1,4
	2	13,2	63,0	0,7

В продукте синтеза присутствуют примесные фазы общим содержанием  $\sim 20,0\%$  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.3 и рис.4 соответственно.

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, 5]. Частицы второго типа, скорее всего, являются фазами непрореагировавших прекурсоров: кремния и углерода.

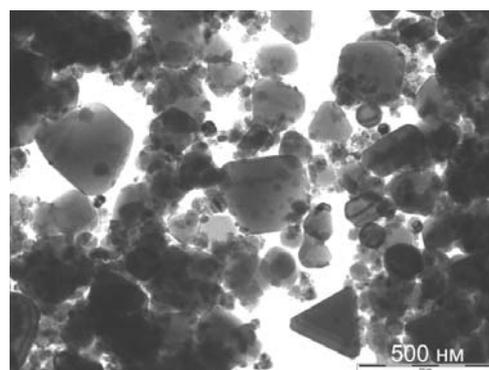


Рис. 2 – ТЕМ-микроснимок синтезированного в опыте №1 продукта

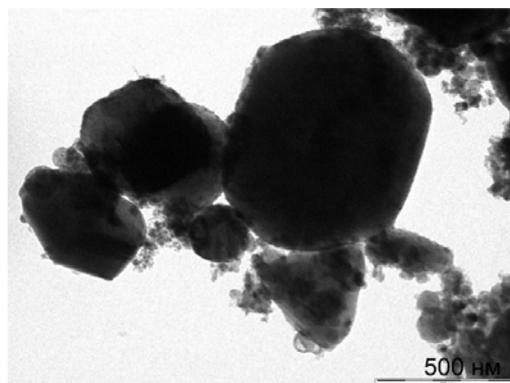
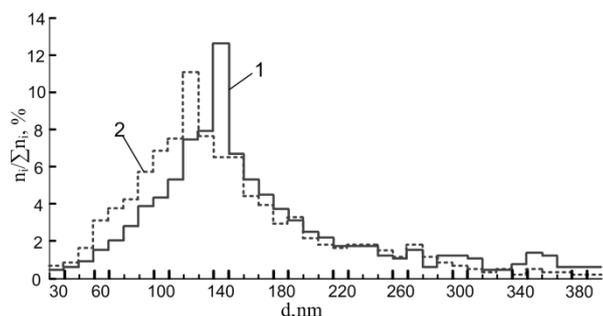


Рис. 3 – ТЕМ-микроснимок синтезированного в опыте №2 продукта

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.4. 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. 4 – Распределения по размерам частиц: 1 – опыт №1 ( $W_{\text{подв1}}=29,70$  кДж), 2 – опыт №2 ( $W_{\text{подв2}} = 19,00$  кДж)**

Таким образом, основным результатом работы является демонстрация возможности плазмодинамического синтеза нанодисперсного карбида кремния кубической сингонии. Изменение уровня подведенной энергии позволяет регулировать в рассматриваемой системе гранулометрический состав продукта синтеза.

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.

### Литература

1. W. Wesch. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **116**, 305-321 (1996).
2. R. Andrievski. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **22**, 1-20 (2009).
3. Пат. РФ 2431947 (2011).
4. A. Feng, Z.A. Munir. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Mat. Proces. Sci.*, **26**, 3, 587-593 (1995).

© Д. С. Никитин – студ. каф. электроснабжения промышленных предприятий Национального исследовательского Томского политехнического университета, dima\_n@sibmail.com; А. А. Сивков. – д.т.н., проф. той же кафедры, sivkovAA@mail.ru; А. Я. Пак – асп. той же кафедры, alexpk@sibmail.com; И. А. Рахматуллин – асп. той же кафедры, rahmatullin\_i@bk.ru.