

УДК 541.16+546.3-44

*Б.К. ДИНИСТАНОВА, М. А. БИЙСЕНБАЕВ,
Т. А. ШАБАНОВА, С. Ж. ТОКМОЛДИН, З. А. МАНСУРОВ*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОТРУБОК КАРБИДА КРЕМНИЯ

Исследованы процесс получения нанонитевидного карбида кремния при твердофазном взаимодействии кремния и углерода, зависимость выхода карбидокремниевых нитей от времени протекания реакций и от температуры синтеза, влияние добавок на условия их образования. Методом рентгенофазового анализа изучен состав синтезированных продуктов. С помощью электронной микроскопии определены морфология и структура синтезированных продуктов.

Углеродные наноструктуры – нанотрубки и нановолокна и нитевидные кристаллы (вискеры) карбида кремния являются перспективными объектами для создания новых материалов. Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных физико-механических и химических свойств: высокой механической прочностью и химической стабильностью, электропроводностью, изменяющейся в широких интервалах в зависимости от строения нанотрубок, высокими эмиссионными характеристиками [1].

Нитевидные кристаллы карбида кремния, как и углеродные нанотрубки, отличаются высоким отношением длины к диаметру (100—200 и более); диаметр кристалла SiC может варьировать в значительных пределах, от 40 до 200—500 нм. Нитевидная форма обеспечивает улучшенные механические свойства вискероов. Помимо традиционного использования в качестве компонентов керамики и конструкционных материалов вискеры SiC представляют интерес для разработки новых компонентов высокотемпературных электронных устройств. Преимущества использования SiC в этой области связаны с его высокой термической и коррозионной устойчивостью в сочетании с большой величиной запрещенной зоны (2,4—3,3 эВ в зависимости от политипа карбида кремния) [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза SiC использовали высокодисперсные порошки кремния и углерода. Соотношение Si/C в конечном продукте составляло 1:1. Синтез проводили в трубчатом кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 1100–1500 °С. В качестве реакционной среды применяли аргон.

Полученный продукт исследовали методами химического и рентгенофазового анализа. Количественно степень прохождения реакции находили по содержанию в реакционной смеси SiC. Содержание SiC в продукте определяли удалением из него непрореагировавших исходных реагентов посредством растворения Si в щелочах и окисления углерода на воздухе при 850 °С [2-4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучен процесс образования нанотрубок карбида кремния при спекании порошкообразного кремния и углерода при высокой температуре. Начало образования карбида кремния наблюдается при температуре около 1100 °С. Цвет продукта после обработки переходит от темного к характерному для карбида кремния светло-зеленому. Установлено, что с увеличением времени получения при постоянной температуре возрастает выход продукта, так как протекание реакций веществ в твердой фазе требует времени (рис. 1).

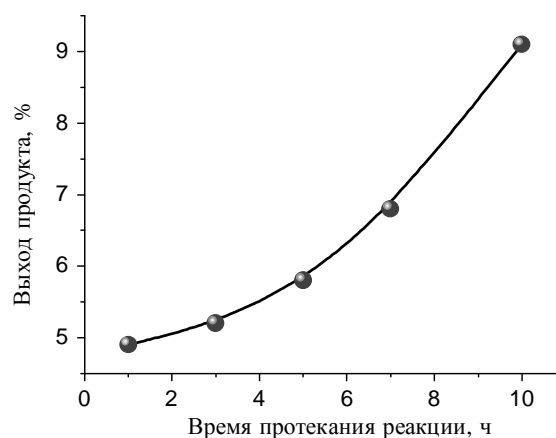


Рис. 1. Зависимость выхода карбида кремния от времени протекания реакции. Температура 1100 °С.

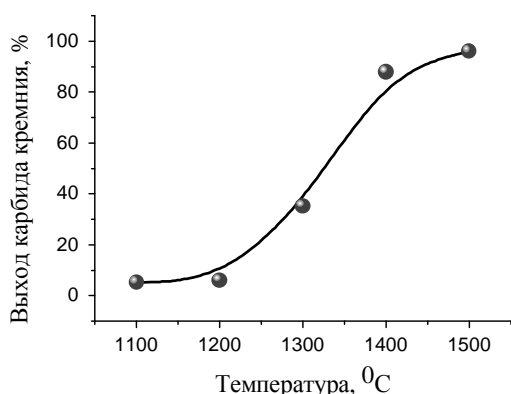


Рис. 2. Зависимость выхода карбида кремния от температуры получения. Время проведения реакции 3 ч

Исследования зависимости протекания реакции от температуры показали, что с повышением температуры получения выход карбида кремния увеличивается (рис. 2). Выход продукта резко возрастает при температурах выше 1200 °С, при 1400 °С достигает 87,8%, а при 1500 °С – 95,9%. Время проведения реакции 3 ч.

В целях снижения технологических температур для процесса получения было исследовано влияние различных добавок: Cr_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , NiCl_2 (1% по массе). В результате выяснено, что выход продукта в присутствии добавок растет. Показано, что влияние добавок Cr_2O_3 , Co_3O_4 , NiCl_2 при низких температурах (1100 °С) на выход карбида кремния незначительное. Добавка Fe_2O_3 заметно увеличивает выход SiC – от 5,2 до 20,5% (рис. 3). Из рис. 3 можно видеть изменение выхода карбида кремния от времени протекания реакции при добавлении порошков Cr_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , NiCl_2 .

Было проведено рентгенофазовое исследование синтезированного карбида кремния.

Кристаллографический параметр решетки SiC следующий: структурный тип – кубическая

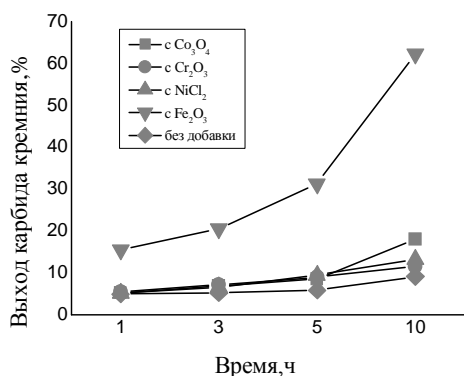


Рис. 3. Зависимость выхода карбида кремния от времени протекания реакции ($t=1100$ °С)

решетка типа алмаза (К4); расчетный параметр решетки – $4,354 \pm 0.001\text{E}$; табличный параметр решетки – $4,357\text{E}$.

Как известно, интенсивность рентгеновских линий на рентгенограммах пропорциональна объемной доле вещества, которая содержится в многофазных системах, а материал с более совершенной структурой кристаллов характеризуется малой шириной дифракционных отражений. Рентгенофазовый анализ показал, что при температуре синтеза 1100 °С формируется кубический SiC. Дифракционные отражения SiC немного расширены, что может указывать как на неоднородность по химическому составу кристаллов (т.е. различные кристаллы отличаются друг от друга по параметру кристаллической решетки вследствие химической неоднородности), так и на малые размеры кристаллитов, участвующих в отражении. После синтеза при температуре 1200 °С на рентгенограммах отмечается сужение дифракционных линий кубического SiC по сравнению с $T=1100$ °С, что свидетельствует о росте совершенства этих кристаллов (рис. 4 а, б). Параметр решетки SiC уменьшается относительно $T=1100$ °С (рис. 5). В синтезированном порошке также

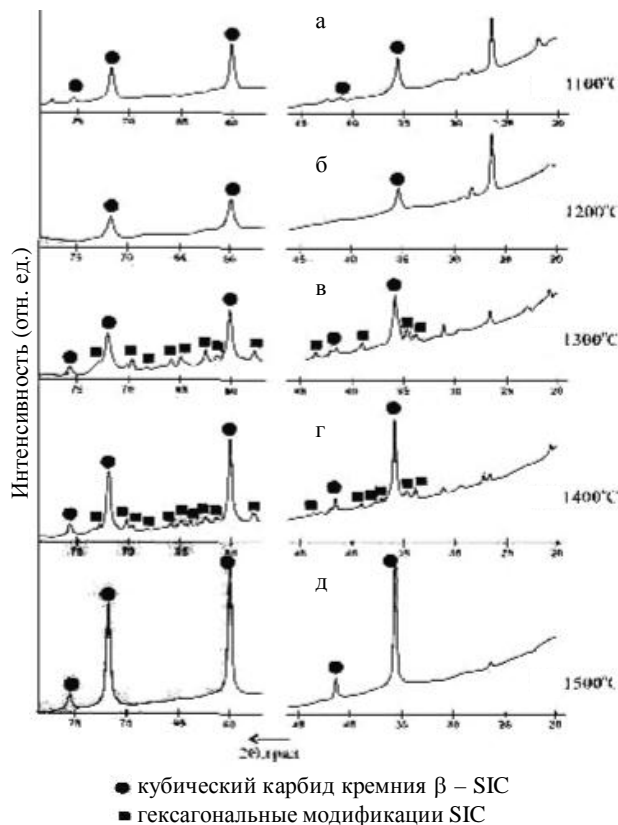


Рис. 4. Участки рентгенограмм карбида кремния, полученного при различных температурах

присутствует гексагональная модификация SiC (рис. 4, в).

После синтеза при температуре 1400 °С происходит сужение дифракционных линий SiC по сравнению с 1300 °С. Это указывает на то, что кристаллиты становятся все более совершенными и однородными, а их размеры увеличиваются. Наблюдается перераспределение интенсивностей между различными дифракционными отражениями гексагональной структуры SiC. Это свидетельствует о том, что при синтезе формируются различные модификации. Следует отметить, что параметр решетки SiC плавно изменяется с ростом температуры синтеза 1100–1400 °С несмотря на одинаковый фазовый состав (рис.5), такое изменение параметра указывает на нормализацию элементарной ячейки.

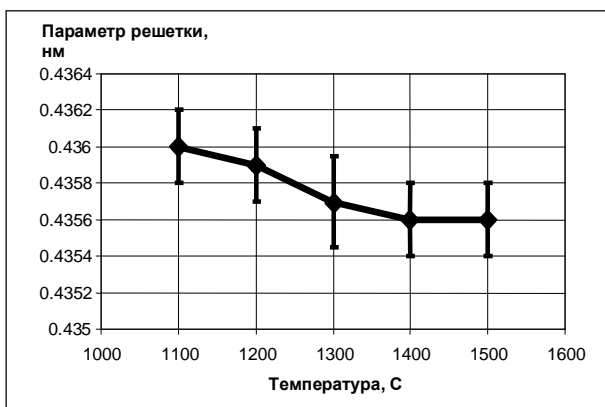


Рис. 5. Изменение параметра решетки SiC в зависимости от температуры синтеза

После синтеза при температуре 1500 °С на рентгенограммах регистрируются отражения кубического SiC с наиболее характерным пиком. При этом параметр решетки SiC не изменяется по сравнению с температурой синтеза 1400 °С (рис. 5). Это может указывать на то, что при температуре 1400 °С для данного концентрационного соотношения компонентов достигается равновесный состав для соединения SiC и при дальнейшем повышении температуры синтеза до 1500 °С изменяется только его количество.

Гексагональные модификации SiC формируются в температурном интервале 1300–1400 °С в результате реакций между С и Si, а при более низких и высоких температурах за пределами этого интервала температур синтеза отсутствуют и преобладает формирование кубической модификации SiC.

С помощью электронной микроскопии были исследованы морфология и структура получен-

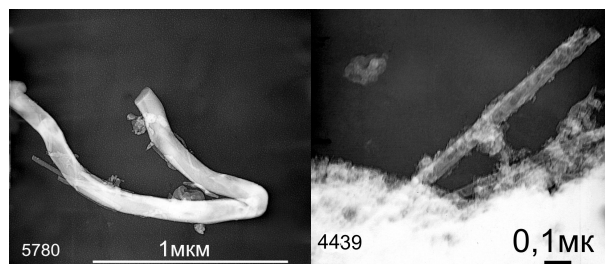


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки синтезированного карбида кремния

ных образцов. На фотографиях (рис. 6) материала можно увидеть цилиндрические нитевидные кристаллы. Показано также наличие в образцах образований с нитевидной морфологией.

Исходя из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Углерод и кремний способны взаимодействовать в твердой фазе с образованием карбида.
2. Выход карбида кремния зависит от температуры и времени контакта.
3. Выход карбида кремния заметно увеличивается в присутствии добавок Fe_2O_3 .
4. Исследован фазовый состав синтезированных при разных температурах продуктов.
5. Изучены морфология и структура различных образований карбида кремния.
6. Обнаружено образование наноразмерных кристаллов карбида кремния нитевидной и трубчатой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Мазов И.Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов // Рос. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII, №5. С. 37-45.
2. Мансуров З.А. Нанохимия и нанотехнологии. Современное состояние и перспективы развития // Вестник КазНУ. 2004. Т. 36, №4. С. 413-414.
3. Харламов А.И., Лойченко С.В., Кириллова Н.В., Фоменко В.В. Гетерогенный процесс синтеза волокон карбида кремния // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т. 38, №1. С. 49-53.

Резюме

Кремний карбидінің нанотрубкаларының ұнтақтәрізді кремний мен көміртектен түзілуі зерттелді. Кремний карбидті трубкалардың шығымының реакция жүру уақытына және температураға тәуелділігі зерттелді. Осы процестің жүруіне әртүрлі қоспалардың әсері анықталды. Алынған өнімдерге рентгенфазалық және электронды микроскоптық зерттеулер жүргізілді.

Казахский Национальный университет им. аль Фараби,
Институт проблем горения,
г. Алматы

Поступила 08.05.2006 г.