

УДК 621.763

А.С. Сінковський, канд. техн. наук, М.Ф. Янюк, канд. техн. наук, О.В. Рибак,
Одеса, Україна

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІСКЕРІВ КАРБІДУ КРЕМНІЮ, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ХІМІЧНИХ ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

Експериментально розроблена продуктивна технологія вирощування віскерів карбиду кремнію, що дозволить використовувати вату з монокристалів SiC у якості теплоізоляційного та теплозахисного матеріалу. Визначені умови, необхідні для формування віскерів SiC за механізмом пара – рідина – кристал, та описана установка для їхнього отримання. Проведені дослідження структури та фізичних властивостей цих монокристалів. Також розглянуті можливості подальшого застосування таких матеріалів.

Ключові слова: теплозахисні матеріали, карбід кремнію, ниткоподібні монокристали, віскери, механізм пара – рідина – кристал.

Експериментально розроблена продуктивна технологія вирощування віскерів карбиду кремнію, яка дозволить використовувати вату з монокристалів SiC в якості теплоізоляційного та теплозахисного матеріалу. Визначені умови, необхідні для формування віскерів SiC за механізмом пара – рідина – кристал, та описана установка для їхнього отримання. Проведені дослідження структури та фізичних властивостей цих монокристалів. Також розглянуті можливості подальшого застосування таких матеріалів.

Ключевые слова: теплозащитные материалы, карбид кремния, нитевидные монокристаллы, вискеры, механизм пара – жидкость – кристалл.

In this article a productive technology for silicon carbide whiskers growing is presented and experimentally carried out. That would allow to use SiC nanowire materials for thermal insulation and thermal protection. Conditions necessary for creating SiC whiskers on the vapor–liquid–solid method are determined, and the equipment for their obtaining is considered. The structure and physical properties of these nanowires are studied. The possibilities for the further application of those materials are considered as well.

Key words: thermal insulation, silicon carbide, nanowires, whiskers, vapor–liquid–solid method.

Вступ. Впровадження енергозберігаючих технологій є актуальною задачею сучасної світової економіки, промисловості і науки. Теплозахисні матеріали дозволяють не лише підвищувати ефективність промислового виробництва та зменшувати споживання енергетичних ресурсів, але й використовуються в якості засобів захисту поверхонь та інших елементів конструкцій від нагрівання та впливу гарячих газових потоків. На сьогоднішній день на виробництві використовують багато різних високотемпературних теплозахисних матеріалів, які виготовляють переважно зі скла або з кам'яних порід. Вони можуть працювати при температурах близько 1000°C, маючи низький коефіцієнт теплопровідності в межах 0,035 – 0,039 Вт/(м·К) та невелику густину 0,03 – 0,22 г/см³. Виробництво кам'яної вати пов'язане зі складною технологією, яка включає плавлення матеріалу і витягування з нього ниток [1].

Сучасний рівень розвитку техніки дозволяє створювати теплозахисні та ізоляційні матеріали нового покоління – легкі, міцні й зносостійкі, вони можуть застосовуватись при більш високих температурах і в хімічно агресивних середовищах. Виключні властивості, що дозволяють задовольнити ці вимоги, притаманні віскерам – ниткоподібним кристалам, які можна отримати лише за певних умов кристалізації. Незважаючи на розвиток великої кількості методів і технологій вирощування віскерів різного складу та високої якості, більшість з них не виходить за межі лабораторних досліджень, і недостатньо ефективні для використання у промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Нинішній прогрес технологій створення віскерів є результатом багатьох експериментів з вирощування ниткоподібних монокристалів та дослідження їхніх властивостей, що тривають вже понад 60 років [2 – 8]. У 1955 році Дж.В. Сірс вперше пояснив формування віскерів ртуті і описав механізм аксіальної гвинтової дислокації [3]. 1970-го року вийшла монографія "Whisker Technology" [4], яка підсумовувала весь тогочасний досвід з теоретичних питань та відтворюваних експериментів одержання вусів. У цій книзі містився окремий розділ «Ріст кристалів за механізмом пара – рідина – кристал», написана Р.Вагнером, у якій автор висунув теоретичні та експериментальні обґрунтування на користь створеної ним нової моделі вирощування віскерів. Серед вчених, що зробили внесок у розвиток ПРК-механізму, слід відзначити роботи Є.І. Гіваргізова [5]. На початку 2000-х років спостерігався новий сплеск досліджень одновимірних монокристалів, пов'язаний з перспективами їхнього застосування в електроніці, біоінженерії та нанотехнологіях. Попри значне просування вперед у розумінні засад розглянутих процесів, зроблене, зокрема, у роботах групи Ч. Лібера з Гарвардського університету (США) [6,7] та Л. Самуельсона з університету Лунда (Швеція) [8], завершеної теорії зародження і росту віскерів на сьогоднішній момент не існує.

Мета даної роботи полягає в розробці простої, ефективної та економічно доступної технології вирощування віскерів карбиду кремнію, які б відзначались високою якістю і термостійкістю. Продуктивність запропонованого методу отримання високотемпературної вати є важливою умовою, що дозволить застосовувати його у промислових масштабах. Необхідно також проаналізувати характеристики створених віскерів і в якості окремих нанооб'єктів, і в якості фрагментів дискретного теплозахисного матеріалу.

Методика вирощування віскерів. Технологія отримання віскерів карбиду кремнію SiC базується на особливостях конструкції устаткування, що забезпечує своєчасний перебіг та сталий характер хімічних транспортних реакцій. На рис. 1 наведена схема установки для вирощування вусів з карбиду кремнію.

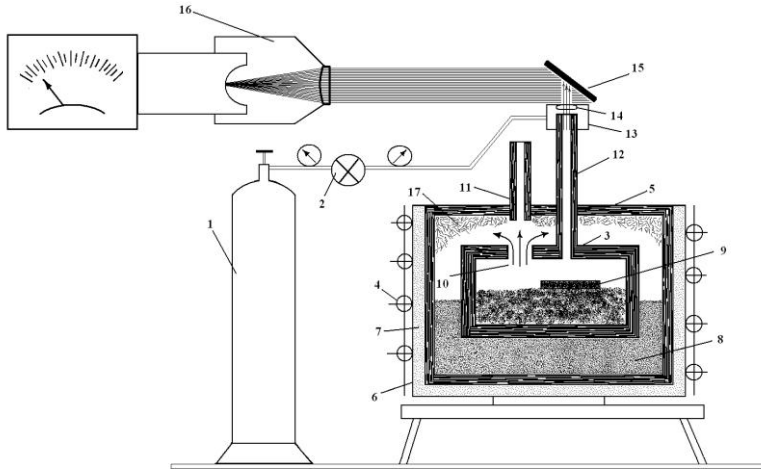


Рисунок 1 – Схема установки для отримання віскерів SiC: 1 – балон з аргонем; 2 – газовий редуктор; 3 – реакційна камера; 4 – індуктор СВЧ; 5 – графітовий контейнер, просякнутий кремнієм; 6 – лист азбестовий; 7 – термоізоляція з порошку α -BN; 8 – робоча порошкова суміш; 9 – пластина, покрита шаром SiC, поверх великорозмірного порошку карбіду кремнію, для контролю температури; 10 – отвір, що виводить пари карбіду кремнію; 11 – вивідна трубка; 12 – патрубок для направлення світлового потоку на дзеркало; 13 – тубус перехідний; 14 – тугоплавке кварцеве скло; 15 – дзеркало; 16 – фотоелектричний пірометр ФЕП-4М; 17 – вата з вусів SiC

У контейнер діаметром 300 мм, виготовлений з просякненого кремнієм графіту, засипається робоча порошкова суміш, що складається з 40% Si, 40% SiC, 18% SiO₂ та 2% NaCl. Всередині його встановлюється інший графітовий контейнер, у якому міститься великорозмірний порошок карбіду кремнію. Нагрівання зовнішнього контейнера здійснюється за допомогою генератора СВЧ та індуктора діаметром 350 мм. Для теплоізоляції між індуктором і контейнером розміщується азбестовий лист товщиною 5 мм, а в проміжок між листами азбесту і контейнером засипається порошок α -BN. Перебіг процесу відбувається за температури біля 2000°C. Вимірювання температури всередині контейнера здійснюється фотоелектричним пірометром ФЕП-4М за допомогою дзеркала, що змінює напрямок ходу променів, які йдуть від розпечених ділянок всередині камери, де знаходиться порошкова суміш. Пари карбіду кремнію виводяться через спеціальний отвір у зовнішню камеру та вступають у взаємодію з матеріалами робочої суміші, що перебувають у газовій фазі. Піднімаючись вгору, вони осідають на більш холодній кришці контейнера та утворюють ниткоподібні монокристали карбіду кремнію.

На рис. 2а та 2б показані фрагменти вати з монокристалів карбіду кремнію, отриманої за описаною технологією. Середня довжина вирощених віскерів становить біля 300 мкм, товщина 1 – 2 мкм. Щільність утвореної вати – 0,15 г/см³, а її теплопровідність біля 0,05 Вт/(м·К). Теплоізоляційні властивості вата зберігає до високих температур, але використовувати її в промислових установках слід за температур не вищих, ніж 2000°С. При більш високих температурах різко зростає швидкість випаровування [9], що призведе до зменшення теплоізоляційної маси.

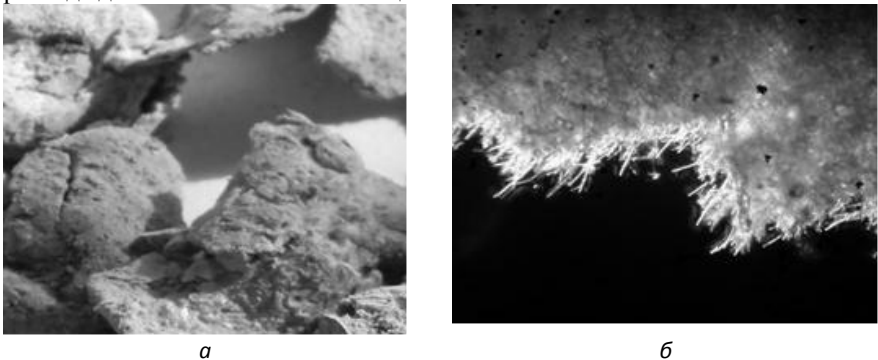


Рисунок 2 – Фрагменти вати, отриманої з монокристалів SiC: загальний вигляд (а) та збільшене зображення (б)

Розглянута технологія дозволяє одержувати досить значні об'єми вати з монокристалів карбіду кремнію. Так, при температурі 1950°С за дві години було одержано 2000 см³ вати.

Аналіз результатів експерименту. Хімічний склад отриманих віскерів зумовлений, насамперед, точним вибором пропорцій компонентів робочої суміші. Хімічно чистий карбід кремнію містить 70,04% Si і 29,96% C. Його густина становить 3,1 – 3,2 г/см³, температура плавлення 2830°С, мікротвердість 30 – 33 ГПа, твердість за шкалою Мооса понад 9,1 – 9,5. Хімічно чистий карбід кремнію не має кольору, на відміну від технічного карбіду кремнію, який може бути як чорним, так і зеленим. Спостереження показали, що колір промислового карбіду кремнію залежить від складу газової фази. За умови наявності в реакційному середовищі кисню утворюється зелений SiC, а при його відсутності – чорний [10].

Рентгеноструктурний аналіз виявив, що обидва карбіди утворюють дві структурні модифікації. Переважаючою є кубічна з параметром ґратки $a = 4,36\text{Å}$ і, в значно меншій кількості, – гексагональна з параметрами ґратки $a = 3,0\text{Å}$ та $c = 12,27\text{Å}$. При цьому на рентгенограмі зеленого SiC виявлені слабкі лінії, що не належать до карбіду кремнію, а, скоріш за все, відносяться до оксидів шпінельного типу, які і спричиняють зелене забарвлення [11].

Зелений карбід кремнію за своїм хімічним складом та фізико-механічними властивостями дещо відрізняється від карбіду кремнію чорного. Зелений SiC має вищу твердість та меншу густину, ніж чорний. Його абразивна здатність перевершує чорний карбід кремнію на 10–15%. До того ж, зелений карбід кремнію характеризується значною тугоплавкістю, високою вогнетривкістю, винятковою твердістю, високою ріжучою здатністю. Виходячи з цих порівнянь, було вирішено вирощувати ниткоподібні кристали зеленого SiC.

Механізм зародження і росту ниткоподібних кристалів SiC залежить від великої кількості параметрів. На даний час не існує завершеної теорії росту напівпровідникових віскерів, яка б враховувала всі процеси, що впливають на утворення кристалів, а також взаємозв'язок між цими процесами. Формування ниткоподібних кристалів більшість авторів пояснюють за допомогою ПРК-механізму [12, 13], спираючись на утворення каплеподібних наростів – глобул на голкоподібних кристалах карбіду. Згідно ПРК-механізму, речовина, яка бере участь в утворенні віскерів, на першому етапі конденсується з пари на поверхню рідкого розчину, а коли він стає перенасиченим, речовина осаджується на поверхню кристалу, що спричиняє його подальший ріст [14]. Слід зазначити, що поряд з ПРК-механізмом існують інші теоретичні моделі процесів росту віскерів, і утворення глобул на вершині ниткоподібних кристалів відбувається не завжди. Однак технологія вирощування монокристалів карбіду кремнію, описана в даній роботі, відповідає умовам утворення віскерів за ПРК-механізмом.

Аналіз механізму росту віскерів невід'ємно пов'язаний з процесами, що відбуваються на поверхні підложки, у якості якої в нашому експерименті виступає більш холодна кришка контейнера. Вона виготовлена з графіту, просякнутого кремнієм, а отже має пористу структуру. Ця властивість підложки має важливе значення [15], оскільки сприяє зародженню кластерів ниткоподібних кристалів SiC. Ще однією важливою умовою росту вусів за ПРК-механізмом є живлення рідкої фази внаслідок високого рівня пересичення парів карбіду кремнію [16]. Частинки речовини потрапляють в краплю на вершині голкоподібного кристалу безпосередньо з газової фази, у якій містяться компоненти робочої суміші і пари карбіду кремнію, і за рахунок пересичення парів SiC відбувається перенасичення рідкого розчину ζ у краплі, значення якого можна визначити за формулою:

$$\zeta = \frac{C}{C_{\text{piv}}(T)} - 1, \quad (1)$$

де C – поточна концентрація розчину, $C_{\text{piv}}(T)$ – рівноважна концентрація за температури росту T . Якщо вважати поточну концентрацію розчину сталою внаслідок підтримки високого рівня пересичення парів SiC та сталої температури процесу, розмір краплі буде постійним під час росту кристалу.

Швидкість росту віскерів за цієї умови визначатиметься розмірним ефектом Гіббса-Томсона, що пов'язує тиск насиченої пари над поверхнею віскера з радіусом його кривизни. Згідно рівнянню Гіббса-Томсона, тиск пересиченої пари p_r над поверхнею краплі з радіусом r співвідноситься з рівноважним тиском пари p_∞ над плоскою поверхнею конденсату за температури T :

$$\frac{p_r}{p_\infty} = \exp\left(\frac{2\sigma \cdot V_m}{r \cdot T \cdot R}\right), \quad (2)$$

де σ – поверхнева енергія на межі кристал-пара, V_m – молярний об'єм, R – універсальна газова стала. Отже, чим менший радіус краплі, тим більшим буде тиск перенасиченої пари над її поверхнею.

Підтвердженням того, що формування віскерів відбувається за ПРК-механізмом, слугує зображення структури утворених кристалів (рис. 3). З нього видно, що вата містить окремі монокристали SiC, а також глобули діаметром біля 10 мкм. Задля того, щоб певною мірою оцінити розміри монокристалів і глобул, на фото було нанесено мікроскопічну шкалу (рис. 4). Ціна поділок шкали становить 10^{-5} м, що не дає змоги точно визначити діаметр монокристалів, тим не менш, їхню довжину і розміри глобул можна виміряти, а отримані величини відповідають зазначеним вище характеристикам.

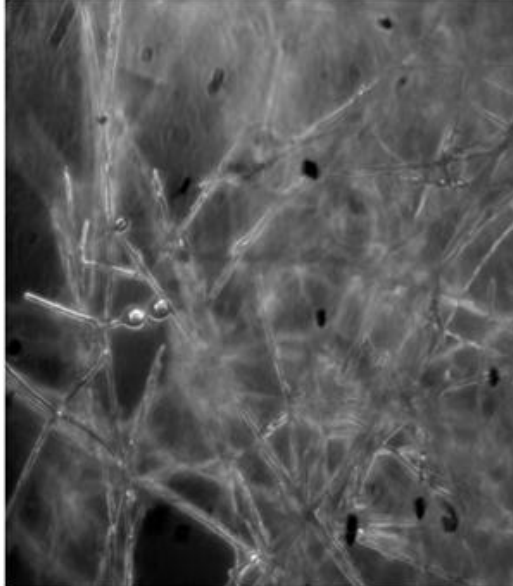


Рисунок 3 – Фотографія віскерів карбіду кремнію.

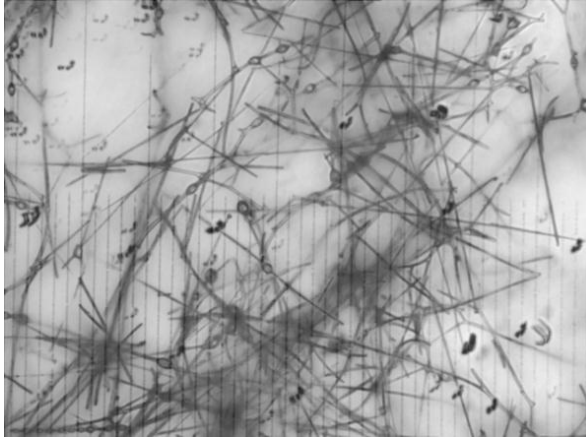


Рисунок 4 – Фотографія монокристалів SiC, зроблена на оптичному мікроскопі, з нанесеною шкалою.

Висновки. Розроблена технологія вирощування віскерів карбиду кремнію, основою якої слугують хімічні транспортні реакції, що дозволяють утворювати ниткоподібні монокристали SiC за ПРК-механізмом. Проведені експерименти свідчать про те, що дана технологія є досить продуктивною для промислового застосування. Були проаналізовані фізичні властивості отриманого матеріалу та особливості кристалічної будови окремих монокристалів. Також визначені умови, за яких вата з віскерів SiC може використовуватись в якості теплоізоляційного та теплозахисного матеріалу.

Перспективи подальшого розвитку. Одержані монокристали можуть бути використані не лише як теплоізолятор, але і в якості армованої складової при створенні композиційних матеріалів. Зокрема, створений на кафедрі Технології конструкційних матеріалів та матеріалознавства Одеського національного політехнічного університету спільно з Інститутом проблем матеріалознавства НАН України композиційний матеріал на основі волокон SiC, плакованих нікелем і спечених при температурі 1400°C під тиском, показав перспективність використання таких структур.

Список використаних джерел: 1. Синьковський А.С. Високотемпературная вата на основе монокристаллов карбида кремния / А.С. Синьковський, Н.Ф. Янюк, О.В. Рыбак // Today material engineering for realization of the «MMATENG» project objectives / Conference proceedings of the International Scientific and Methodological Conference «University Science – 2016». – Mariupol: TOB "ППНС", 2016. – с.129-131. 2. Wagner R. S. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // Applied Physics Letters, Vol. 4. – 1964. – №5. – p. 89-90. 3. Sears G.W. A growth mechanism for mercury whiskers / G.W. Sears // Acta Metallurgica. – 1955. – №3. – p. 361-366. 4. Levitt A.P. Whisker technology / A.P. Levitt, W.B. Campbell, R.S. Wagner and oth. – New York: Wiley-Interscience, 1970. – 478 p. 5. Гиваргузов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргузов. – М.: Наука, 1977. – 304 с. 6. Wei Q. Solution-based synthesis of magnesium oxide nanorods / Q. Wei, C.M. Lieber // Materials Research Society Symposium

Proceedings, Vol. 581. – 2000. – p. 3-7. **7. Lieber C.M.** Functional Nanowires / C. M. Lieber, Z. L. Wang // MRS bulletin, Vol. 32. – Cambridge University Press, 2007. – №2 – p. 99-108. **8. Samuelson L.** Epitaxial Quantum Wires: Growth, Properties and Applications / Lars Samuelson, B. Jonas Ohlsson [and oth.] // Nanowires and Nanobelts. – Springer US, 2003. – p. 69-92. **9. Котельников Р.Б.** Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник / Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков и др. – М.: Металлургия, 1968. – 376 с. **10. Вольф Р.** Монокристалльные волокна и армированные ими материалы / Р. Вольф, Т. Василос. – М.: Мир, 1973. – 462 с. **11. Синьковский А.С.** Исследование процессов образования жаростойких покрытий из дисилицида молибдена и карбида кремния на графите / А.С. Синьковский. – Одесса. Автореферат, 1971. – 20 с. **12. Францевич И.Н.** Карбид кремния / И.Н. Францевич, Г.Г. Гнесин и др. – К: Наукова думка, 1975. – 84 с. **13. Исайкин А.С.** Механизм пар – жидкость – твердая фаза в росте нитевидных кристаллов карбида кремния / А.С. Исайкин, В.Н. Грибков, Б.В. Шетанов и др. // Высокотемпературные карбиды. – К: Наукова думка, 1975. – с. 65-70. **14. Сыркин В.Г.** Материалы будущего / В.Г. Сыркин. – М.: Наука, 1990. – 192 с. **15. Козлова О.Г.** Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 368 с. **16. Дорфман В.Ф.** Микрометаллургия в микроэлектронике / В.Ф. Дорфман. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.

Bibliography (transliterated): 1. Sinkovskij A.S. Vysokotemperaturnaya vata na osnove monokristallov karbida kremniya / A.S. Sinkovskij, N.F. Yanyuk, O.V. Rybak // Today material engineering for realization of the «MMATENG» project objectives / Conference proceedings of the International Scientific and Methodological Conference «University Science – 2016». – Mariupol: TOV "PPNS", 2016. – s.129-131. 2. Wagner R. S. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth / R. S. Wagner, W. C. Ellis // Applied Physics Letters, Vol. 4. – 1964. – №5. – p. 89-90. 3. Sears G.W. A growth mechanism for mercury whiskers / G.W. Sears // Acta Metallurgica. – 1955. – №3. – p. 361-366. 4. Levitt A.P. Whisker technology / A.P. Levitt, W.B. Campbell, R.S. Wagner and oth. – New York: Wiley-Interscience, 1970. – 478 p. 5. Givargizov E.I. Rost nitevidnyh i plastinchatyh kristallov iz para / E.I. Givargizov. – М.: Nauka, 1977. – 304 s. 6. Wei Q. Solution-based synthesis of magnesium oxide nanorods / Q. Wei, C.M. Lieber // Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 581. – 2000. – p. 3-7. 7. Lieber C.M. Functional Nanowires / C. M. Lieber, Z. L. Wang // MRS bulletin, Vol. 32. – Cambridge University Press, 2007. – №2 – p. 99-108. 8. Samuelson L. Epitaxial Quantum Wires: Growth, Properties and Applications / Lars Samuelson, B. Jonas Ohlsson [and oth.] // Nanowires and Nanobelts. – Springer US, 2003. – p. 69-92. 9. Kotelnikov R.B. Osobo tugoplavkie elementy i soedineniya. Spravochnik / R.B. Kotelnikov, S.N. Bashlykov i dr. – М.: Metallurgiya, 1968. – 376 s. 10. Volf R. Monokristalnye volokna i armirovannye imi materialy / R. Volf, T. Vasilos. – М.: Мир, 1973. – 462 s. 11. Sinkovskij A.S. Issledovanie processov obrazovaniya zharostojkih pokrytij iz disilicida molibdena i karbida kremniya na grafite / A.S. Sinkovskij. – Odessa. Avtoreferat, 1971. – 20 s. 12. Francevich I.N. Karbid kremniya / I.N. Francevich, G.G. Gnesin i dr. – К: Naukova dumka, 1975. – 84 s. 13. Isajkin A.S. Mehanizm par – zhidkost – tverdaya faza v roste nitevidnyh kristallov karbida kremniya / A.S. Isajkin, V.N. Gribkov, B.V. Shetanov i dr. // Vysokotemperaturnye karbidy. – К: Naukova dumka, 1975. – с. 65-70. 14. Syrkin V.G. Materialy budushego / V.G. Syrkin. – М.: Nauka, 1990. – 192 s. 15. Kozlova O.G. Rost i morfologiya kristallov / O.G. Kozlova. – М.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1980. – 368 s. 16. Dorfman V.F. Mikrometallurgiya v mikroelektronike / V.F. Dorfman. – М.: Metallurgiya, 1978. – 272 s.

Надійшла до редколегії 25.06.2018