

OTHER CONTRIBUTIONS

Perfection of silicon carbide grains prepared with self-propagating high-temperature synthesis (SHS)

DOKONALÁ ZRNA KARBIDU KŘEMÍKU PŘIPRAVENÉHO METODOU VYSOKOTEPLTNÍ SAMOŠÍŘÍCÍ SE SYNTÉZOU (VSS)

Lubomír Sodomka

Adhesiv TUL Liberec

Keywords:

silicon carbide, self-propagating high-temperature synthesis

Abstract

In the paper, a new ecological technology of preparation of ceramic materials is described together with a simple, non-destructive method of semiquantitative estimation of perfection of crystalline grains with the aid of X-ray diffraction based on intensities and widths of diffraction peaks and the height of the background. Its application is demonstrated on crystal grains of cubic silicon carbide of sphalerite type prepared by selfpropagating high-temperature synthesis.

Abstrakt

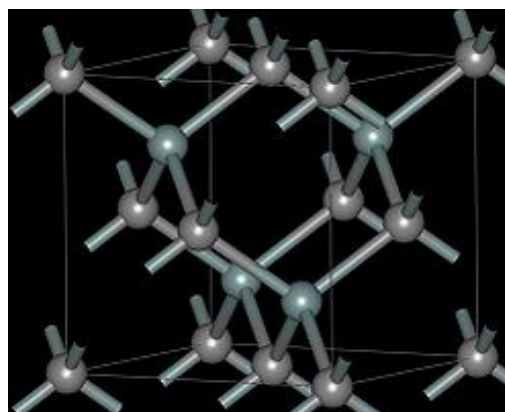
V článku je popsána nová ekologická technologie přípravy keramických materiálů a rychlá metoda charakterizace dokonalosti jejich zrn pomocí rtg difrakce založená na intenzitě a šířce difrakčních maxim a výšce pozadí. Je aplikována na kubický SiC připravený vysokotepltní samošířící se syntézou.

1. Úvod

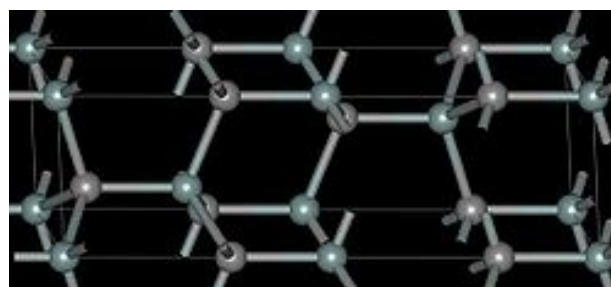
Keramické materiály se užívají jako vysokotepltní, případně pro svou tvrdost jako abrazivní či erozivní materiály pro brusné a řezné nástroje. Jedním z nejznámějších je karbid křemíku (SiC). Ten se vyskytuje ve dvou hlavních modifikacích a jeho klasická příprava je obvyklými metodami spolu s další úpravou na homogenní prášky energeticky náročná. Mezi významné keramické

Tabulka 1. Vybrané charakteristiky karbidu křemíku SiC [1]

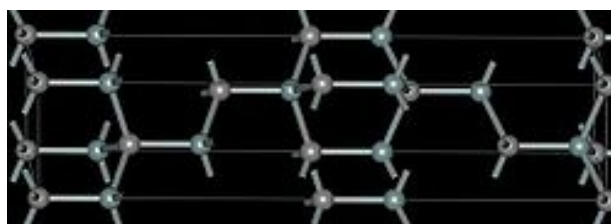
Vlastnosti	polytypy		
	$-(3C)SiC$	4H SiC	$-6H SiC$
Struktura (nm)	$a = 0,45596$	$a = 0,3073$ $c = 1,0053$	$a = 0,30730$ $c = 1,511$
Hustota $10^3(kg/m^3)$	3,21	3,21	3,21
E modul (GPa)	250	220	220
Zakázaný pás energií (eV)	3,6	3,7	4,9



Obrázek 1a. $-(3C)SiC$



Obrázek 1b. 4H SiC



Obrázek 1c. $-6H SiC$

materiály vynikající vysokou tvrdostí, počítáme vedle karbidů ještě nitridy, boridy a další vysokotepltní keramiku. Vznikají otázky, zda je možné vytvořit energeticky méně náročné technologie a jak je to s dokonalostí vytvářených zrn. Dokonalost určuje tvrdost a další mechanické výhodné vlastnosti.

Předmětem tohoto příspěvku je uvedení nové technologie přípravy vysokotepltní keramiky a začneme karbidem křemíku. Karbid křemíku (SiC) má dlouhou historii. Je zajímavé, že se vyskytuje v dosud známých 240 polytypech. Nejdůležitější z nich jsou kubický $-(3C)SiC$ se strukturou sfaleritu a hexagonální, $-(6H)SiC$ a 4H-SiC se strukturou wurtzitu (obr. 1). Ostatní polytypy jsou méně



rozšířené a jsou modifikacemi těchto tří struktur. V příspěvku jsou pojednané struktury SiC připravené jejich novou nízkoenergetickou technologií nazývanou vysokoteplotní samošířící se syntéza (VSS) a hodnocené jednoduchou metodou hodnocení dokonalosti získaných zrn pomocí rentgenové difrakce.

2. Základní vlastnosti tří důležitých struktur SiC

Přehled významných strukturálních veličin a vlastností má ukázat význam keramiky SiC a jsou shrnuté v Tabulce 1.

První z nich - (3C)SiC je krychlová sfaleritického typu, obě druhé jsou hexagonální wurtzitického typu. Oba typy SiC se stávají aktivací dusíkem a fosforem polovodiči typu *n*, aktivací hliníkem, borem, galiem a beryliem typu *p*, aktivací hliníkem a borem se stávají supravodivými při 1,5 K.

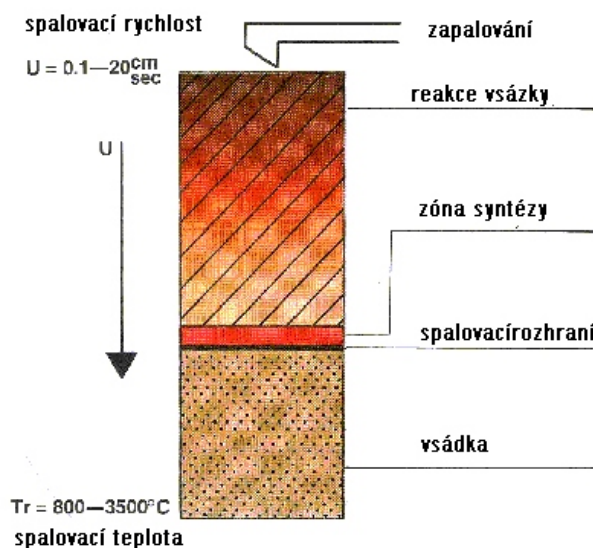
3. Nízkoenergetická příprava SiC

Klasická metoda přípravy karbidu křemíku (SiC) spočívá v přípravě směsi písku (SiO₂) a grafitu v stechiometrickém poměru a směsí se nechá procházet proud v elektrické peci. Výsledkem je kusový sintrát, který je nutné rozbít a rozemlít a rozřítit podle velikostí zrna v prášky stejné zrnitosti.

Mnohem výhodnější je nízko energetická syntéza, objevená I. P. Boroviskou a A. G. Meržanovem v Ústavu molekulových syntéz AVSSSR v roce 1967 a nazvaná samošířící se vysokoteplotní syntéza (SVS), anglicky **self propagating high temperature synthesis**, SHS, rusky samorozprastraňajusčijsja vysokotemperaturnyj syntéz) [2], díl 2, kap.28. Syntéza využívá tepla získaného exotermickou reakcí v tenké zóně o teplotě 800 až 3500 °C, která se postupně šíří materiálem rychlostí 1 až 200 mm/s. Pro SVS technologii karbidu křemíku se vytvoří směs nanočásticového křemíku a uhlíku ve stechiometrickém poměru. Tato směs je snadno zápalná vnějším zdrojem obvykle rozžhavenou destičkou, nebo výkonovým laserem. Zapálí se povrchová vrstva, která vytvoří reakční zónu. Ta předává exotermní energii sousední vrstvě a reakční zóna se tak postupně přesouvá materiálem a reakcí vytváří zrna SiC. Princip metody ilustruje obr. 2. Válcová nádoba se naplní stechiometrickou směsí křemíku a uhlíku (Si +C). Na jednom konci se plošně zapálí, takže se vytvoří reaktivní zóna, která se šíří rychlostí materiálů v ose válce a vytváří přímo SiC různé zrnitosti podle nastavených podmínek. Tato technika má mimo energetickou úsporu také výhodu, že výsledkem je přímo hotový produkt bez dalšího zpracování. Otázkou je, jak dokonalá jsou zrna vytvořeného karbidu křemíku, SiC. Jako metoda určování dokonalosti zrn SiC byla navržena a vyzkoušená metoda rentgenová difraktometrie.

4. Podstata jednoduchých rtg difrakčních metod určování stupně dokonalosti zrn

Dokonalost krystalů se určuje obvykle na monokrystalech a hodnotí se hustotou poruch [2], díl 1, kap.2., které se určují různými metodami [2], díl 1. kap.3. Mnohem obtížnější je určovat dokonalost zrn práškových materiálů. I když existují metody určování poruch z profilů difrak-



Obrázek 2. Podstata VSS.

čních záznamů, jde o metody matematicky velmi náročné [3]. Proto byla navržena jednoduchá semikvantitativní metoda k číselnému hodnocení dokonalosti zrn prášků. K tomuto účelu byl zaveden stupeň dokonalosti SD, jehož údaje jsou získávané z difrakčních záznamů. Dochází-li k difrakci rtg záření na dokonalém krystalu, který je dokonale periodický, pak intenzita difraktovaného záření závisí na difrakční (interferenční) funkci $G^2(h, k, l)$, která je typu

$$G^2 = \frac{\sin^2 \frac{N_n h_n}{h_n}}{\sin^2 h_n} \quad (1)$$

V ní jsou h_n , $n = 1, 2, 3$ Millerovy indexy difrakčních rovin (h, k, l) . Pro průběh interferenční funkce G^2 v okolí bodů (h, k, l) (difrakčních maxim) dostaneme pro průběh G^2 a jednoduchých úpravách [3] výraz

$$G^2 = \frac{\sin^2 \frac{N_n h_n}{h_n}}{h_n^2} \quad (2)$$

Malé veličiny h_n určují okolí roviny představované bodem (hkl) v recipročném prostoru [2], [3], [6], takže pro (h_1, k_2, l_3) . Průběh funkce (2) v závislosti na celých číslech N_n přechází pro N_n v Diracovu δ -funkci [5], což pro difrakční maxima znamená, že tvoří kolmé přímky bez šířky. To je první kritérium dokonalosti krystalitu (zrna).

Dalším kritériem dokonalosti zkoumaného vzorku je, že šířka difrakčního maxima se blíží nule. Dokonalý krystal musí mít konstantní mezirovinové vzdálenosti d . Diferencováním Braggovy rovnice

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

je Braggův úhel, λ vlnová délka užitého rtg záření, n celé číslo řád difrakce získáme po jednoduché úpravě [3], pro změnu mezirovinové vzdálenosti d v závislosti na změně Braggova úhlu θ vztah

$$\frac{d}{d} \cot \quad (4)$$

Poněvadž pro $d > 0$, jde o dokonalý krystal a pro $d = 0$ je také $\cot = 0$, rovnice (4) druhým kriteriem dokonalosti měřeného vzorku.

Další informace o dokonalosti měřeného vzorku lze získat z pozadí difrakčního záznamu. Zvýšené pozadí je způsobené existencí ve vzorku neperiodických částí, které rozptylují záření do všech směrů a vytvářejí pozadí. Mírou nedokonalosti krystalu v daném úhlu je výška pozadí I_p . K hodnocení dokonalosti lze užít stupeň dokonalosti SD definovaný vztahem

$$SD = I / d I_p I_{max} \quad \text{nebo} \quad SD = I_d / I_p I_{max} \quad (5)$$

kde I_d je intenzita difrakčního maxima příslušné difrakční čáry (hkl) a I_{max} je maximální hodnota difraktované intenzity z celého difrakčního záznamu a d je podle vztahu (4) úhlová šířka difrakčního maxima.

5. Difraktogramy zrn karbidu křemičitého

Difrakční záznamy byly prováděny na difraktometru Siemens na VÚAnChu v Ústí nad Labem [4]. Pro difrakci byly připraveny vzorky postupně α -SiC, 4H-SiC a $2H$ -SiC, slisované do tablet průměru 30 mm. Difrakční záznamy jednotlivých vzorků jsou uvedeny na obr. 3, 4.

Vzorky SiC byly získány na Ústavu molekulových syntéz AVSSSR A. G. Meržanova. V horní části obr. 3 a obr. 4. jsou vlastní difrakční záznamy, v dolní části jsou naznačeny polohy maxim pro struktury z databáze PDF-2. Ideální difrakční čáry jsou přímkami představující Diracovu funkci.

Z obou difrakčních diagramů je zřejmé, že v obou případech je pozadí záznamu téměř nulové, takže dokonalost zrna SiC neovlivňuje rozptyl rtg záření na nanočásticích a krystality SiC vzorků jsou bez vnitřního pnutí. Oba tyto faktory ovlivňují pozadí a nepřispívají k dokonalosti zrna.

V obou diagramech dochází k Braggově reflexi druhého řádu pro $n = 2$ v Braggově rovnici. Jde o reflexe $(200) = 2(100)$, $220 = 2(110)$ a $(222) = 2(111)$. Diagramu na obr. 4 se kromě SiC vyskytují v něm rozpuštěné klastry grafitu, jak dokazuje ideální záznam ve spodní části obr. 4.

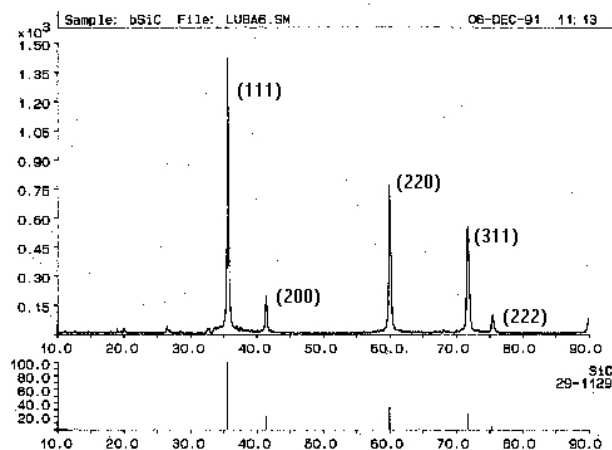
Hodnoty mezirovinových vzdáleností $d(hkl)$ lze snadno vypočítat z parametru krychlového SiC, který má hodnotu $a = 0,45596$ nm. Mezirovinové vzdálenosti příslušející difrakčním čarám užitím vzorce

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (6)$$

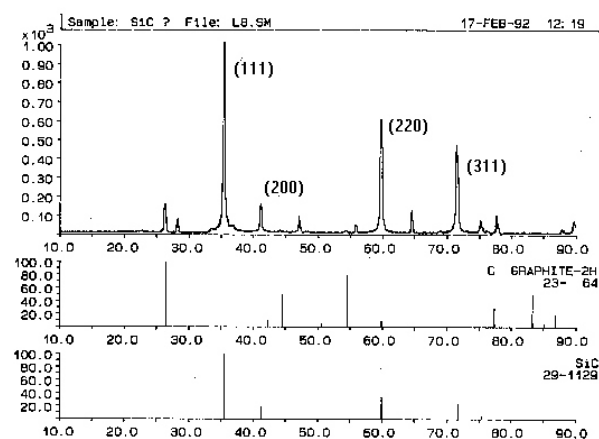
a pro $d(100)$, $d(110)$, $d(111)$, $d(311)$ tyto hodnoty: $d(100) = 0,45596$ nm, $d(110) = 0,45596/1,414 = 0,322$ nm, $d(111) = 0,316$ nm, $d(311) = 0,137$ nm.

6. Vyhodnocování dokonalosti vzorků SiC

V článku [4] jsme ukázali, že k hodnocení dokonalosti zrn je možné využívat jednoduchou semikvantitativní metodu difrakce rentgenového záření jako jedné z nedestruktivních metod. Zatím se neobjevila žádná jednodušší nedes-



Obrázek 3. Difraktogram α -SiC



Obrázek 4. Difraktogram SiC s příměsí grafitu.

truktivní metoda k hodnocení krystalitů. Aplikujme nyní tuto metodu na krystality (krystalová zrna SiC, připravené metodou VSS (odst.3). K dispozici jsou difraktogramy na obr. 3 a obr. 4. Z nich je třeba učít stupeň dokonalosti podle (5). Ze zvětšeného obr. 4 byly naměřeny hodnoty I_d a I_{max} . Poněvadž je vliv pozadí zanedbatelný zjednoduší se vztah (5) v tomto případě na

$$SD(hkl) = I_d / I_{max} \quad (7)$$

kde je přímo vyjádřeno, že SD závisí na Millerových indexech příslušné roviny, takže, $SD(111) = 1,25$, $SD(100) = 0,10$, $SD(110) = 0,351$, $SD(311) = 0,27$.

Z uvedených hodnot je zřejmé, že $SD(hkl)$ závisí na orientaci normály mřížkové roviny, což svědčí o jeho anizotropii. Nejdokonalejší jsou v pořadí roviny (111), (110), (311) a (100) v tomto pořadí, což souvisí s hustotou mřížkových bodů v těchto rovinách.

7. Závěr

Hodnocení dokonalosti krystalitů (zrna) krychlového karbidu křemičitého ukázalo, že krystality připravené metodou vysokoteplotní samošířící se syntézou v stechiometrickém poměru křemíku a grafitu jsou dokonalá krystalová zrna vysoké kvality pro abrazivní účely. Stupeň dokonalosti byl určen z obr. 3. Z obr. 4 pak vyplývá, že SiC



vznikl s přebytkem grafitu, jehož zrna jsou stejně jako zrna SiC dokonalé krystality a vyskytují se jako směs krystalitů SiC a grafitu ve výsledném produktu. Při nastavení vhodných podmínek je možné dalším postupem vytvořit i dokonalé monokrystal [2].

Literatura

- [1] Google/silicon carbide.
- [2] L. Sodomka, J. Fiala: Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi 1,2 Adhesiv, Liberec 2003 díl 1, kap2, kap3, díl 2, kap 28.
- [3] L. Sodomka: Rentgenová difraktoografie pevných látek, SNTL Praha 1960, str.87-90.
- [4] Difrakční záznamy prováděl RNDr. B.Knob.
- [5] E. Madelung: Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Ruský překlad: Matěmaticeskij apparat fiziki. Gos.Izd fiz.-mat lit. Moskva 1961, str.36.
- [6] L. Sodomka: Základy fyziky pro aplikace a nanotechnologii. Adhesiv, Liberec 2005 kap.13.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu v rámci výzkumného programu „Bezpečnostní výzkum - Testování možností použití a vytvoření metodických postupů pro práškovou rentgenovou mikrodifrakci jako komplementární metody k tradičním mikroanalytickým postupům ve forensní oblasti“ č. VD20062008B11 a Výzkumného záměru MSM0021620855.

Pozn. redakce. Tento příspěvek byl recenzenty i redakcí vyhodnocen jako poměrně kontroverzní, zejména co se týče navržené metody vyhodnocení "dokonalosti krystalitů", kde se nabízí řada otázek. Je proto zařazen do části nerecenzovaných příspěvků. Redakce dospěla k závěru, že jeho uveřejnění může být částečně užitečné, i vzhledem k tomu, že autor obdobný příspěvek přednesl na kolokviu Struktura 2011

UZPOMÍNKA

ZDENĚK ZIKMUND (1939-2008)

RNDr. Zdeněk Zikmund, CSc. se narodil 14. dubna 1939 v Rakovníku a zemřel po dlouhé těžké nemoci 22. května 2008 v Praze ve věku 69 let.

V Rakovníku navštěvoval základní školu a v letech 1952-1956 Gymnázium (tehdy jedenáctiletou střední školu) Zikmunda Wintra.

V letech 1956-1961 studoval na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy obor geologie (mineralogie). Během studia se z podnětu profesora Jiřího Nováka začal zajímat o strukturní krystalografii a rozhodl se jí nadále věnovat. Svoji diplomovou práci „Studium krystalové struktury hydratovaného kalium tellurátu“ vypracoval pod externím vedením RNDr. Vladimíra Synečka, CSc v tehdejší Ústavu fyziky pevných látek ČSAV.

Po základní vojenské službě nastoupil 1.3.1962 do Ústavu fyziky pevných látek ČSAV, nejprve jako řádný aspirant, později pracoval jako asistent. Kandidátskou práci „Krystalová struktura $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ a pětičetná koordinace WO_5 “ obhájil v roce 1977 a v témže mu byla rozhodnutím

vědeckého kolegia fyziky ČSAV udělena vědecká hodnost kandidáta fyzikálně matematických věd v oboru experimentální fyzika.

V Ústavu fyziky pevných látek ČSAV, (od r. 1979 součástí Fyzikálního ústavu ČSAV, později AVČR) pracoval v oddělení vazeb a struktur, od roku 1986 v oddělení dielektrik, kde se zabýval se hledáním organických feroelektrik. Po odchodu do důchodu v roce 2001 pracoval nadále až do roku 2004 na částečný úvazek. Poslední léta života byla poznamenána zhoršující se chorobou, které nakonec podlehl.

Ve Zdeňkovi Zikmundovi jsme ztratili milého kolegu, který nám bude chybět. Jeho znalosti z oboru přírodních věd byly velmi rozsáhlé a značně překračovaly rámec oboru, ve kterém pracoval. Je málo známou skutečností, že kolega Zikmund je autorem loga Krystalografické společnosti, které můžete prohlédnout na obálce tohoto časopisu.

J. Hybler

