

Электроконденсационный метод синтеза кремния, углерода и карбида кремния

Арсений Брыкин, Арсений Артёмов,
Дарья Арсеньева, ОАО «Российская электроника»

Выявлены и обоснованы преимущества электроконденсационного метода. Авторами проведено исследование вышеуказанного метода, дано его описание, сформулированы характеристики, необходимые для технологического применения.

КАРБИД КРЕМНИЯ: ПРИМЕНЕНИЕ И ИЗВЕСТНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Карбид кремния (SiC) является одним из распространённых химических соединений, используемых в силовой и/или экстремальной электронике из-за уникальных сочетаний его электрических и физико-химических свойств. На базе карбида кремния разрабатывается широкий спектр приборов, эксплуатируемых в условиях высоких температур, сильного воздействия радиации и химически агрессивных сред. Использование карбида кремния в мощных силовых приборах обусловлено высокой электрической прочностью, широкой запрещённой зоной и высокой удельной теплопроводностью, которая достигает величины 500 Вт/(м·К) и в несколько раз превосходит аналогичный показатель для кремния и арсенида галлия. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, верхний предел рабочих температур приборов на основе SiC может быть увеличен до 700°C при сохранении малых токов утечки. К таким полупроводниковым приборам на основе SiC относятся, прежде всего, мощные выпрямительные диоды, диоды Шоттки, тиристоры, биполярные и полевые транзисторы и др., – по большинству параметров эти приборы значительно превосходят свои кремниевые аналоги.

Разработка элементной базы силовой электроники на основе SiC является основой прогрессивных изменений в области силовой преобразовательной и импульсной техники: приборов СВЧ-электроники, детекторов ультрафиолетового излучения, счётчиков частиц высокой энергии, терморезисторов (с рабочим интервалом температур до 1500°C), ионно-селективных

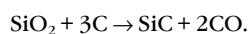
датчиков, способных работать в агрессивных средах. Перечисленные приборы востребованы авиационной и космической техникой, нефтехимией, геофизикой и другими отраслями.

В настоящее время применение карбида кремния всё более и более расширяется и находит совершенно новые области использования, например, в охране окружающей среды при создании фильтров для очистки газов дизельных двигателей, в нанотехнологиях при изготовлении форсунок для субмикрораспыления топливных смесей.

Порошковый SiC может найти применение для изготовления нелинейных полупроводниковых резисторов (варисторов), высокотемпературных нагревателей, волновых поглочителей. Варисторы применяются в системах автоматики, вычислительной техники, электроприборостроении для стабилизации токов и напряжений, защиты схем от перенапряжения, регулирования и преобразования сигналов.

Практический интерес представляет керамика на основе карбида кремния, обладающая одновременно и высокой термостойкостью, и высокой химической устойчивостью к газовым кислородсодержащим средам. Такую керамику получают спеканием микронных и субмикронных порошков SiC с небольшими добавками лёгких элементов (B, Be, Al, C) в интервале температур 2000–2200°C. Изменяя состав шихты и условия спекания, можно регулировать удельное сопротивление керамики в интервале 1×10^{-4} – 1×10^6 Ом·м.

Обычно технический карбид кремния изготавливают в электрических печах при восстановлении кварцевого песка углеродом:



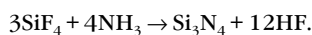
До температуры 2000°C образуется кубическая β -модификация SiC, а при более высокой температуре восстановления – гексагональная α -модификация. Обычно синтез ведут при температуре 1600–1700°C. При температуре свыше 2700°C наблюдается возгонка карбида кремния [1]. Синтез карбида кремния проводят в стационарных печах большого размера. Это позволяет получать карбид кремния более высокого качества в части размера кристаллов, чистоты материала и правильности формы по сравнению с осуществлением процесса в небольших передвижных печах. Производство SiC в стационарных печах большого размера имеется в Голландии (компания «Коло»), США (компания «Вашингтон Миллс»), ЮАР (компания «Сублайн»).

Для повышения чистоты и выхода целевого продукта по этому способу рекомендуется проводить процесс в атмосфере азота под давлением до 0,13 МПа или в токе азота со скоростью 0,5–3,3 л/ч [4]. Одной из модификаций этого метода получения карбида кремния является использование в качестве сырья ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) природных углеродистых пород, включающих равномерно распределённые в матрице углерода кремнийсодержащие компоненты слоистых алюмосиликатов и кварца размерами до 10 мкм и не менее 25% неграфитируемого углерода с величиной кремнезёмно-углеродного модуля SiO_2/C не более двух [5]. Такой природной углеродистой породой являются шунгиты, залежи которых имеются в Карелии. Нагрев этой породы до температуры 1400–2100°C со скоростью более 100 град/мин, выдержкой при этой температуре в течение 5–30 мин с последующим охлаждением в инертной среде до температуры не более чем 400°C позволяет получать с выходом до 85% смесь 16–30% аморфных и/или кристаллических нановолокон карбида кремния диаметром 5–500 нм, длиной 0,1–50 мкм и 18–55% гиперфуллеренового углерода в виде многослойных полиэдрических или сфероидальных частиц и волокон с диаметром 10–400 нм и межслоевым расстоянием 0,342–0,348 нм.

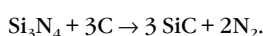
Модификацией процесса получения карбида кремния из шунгита является метод, в соответствии с которым проводят нагрев шунгита при температуре 1600–1800°C в вакуумной печи при остаточном давлении 0,25–1,3 кПа со скоростью 200–300 град/ч, выдержкой полученного продукта при этой температуре в течение 1–2 часов с последующим охлаждением полученного продукта в печи при остаточном давлении 0,25–1,3 кПа [8].

Помимо шунгита природным сырьём, из которого может быть получен SiC, является рисовая шелуха, как известно, содержащая значительное количество SiO₂. Термообработка предварительно отмытой кислотой рисовой шелухи в углеродном тигле со скоростью подъёма температуры не более 1000 град/мин при температуре 1400°C в течение 0,1 часа с последующим охлаждением и вторичной термообработкой полученного продукта при 700°C в течение не менее 2 часов позволяют получать целевой продукт с выходом до 88% [6, 7].

Газофазным методом получения SiC является метод, который предусматривает двухстадийный синтез [2]. Сначала при температуре 1500°C осуществляют реакцию синтеза нитрида кремния:



Полученную реакционную смесь захлаживают в интервале температур 0–15°C, при этом фтористый водород конденсируется и отделяется от аммиака, находящегося в газообразном состоянии. На второй стадии при температуре 1800°C получают SiC при взаимодействии нитрида кремния с графитом:



Авторы метода утверждают, что применение данной технологии позволяет получать SiC с выходом до 99,5% и содержанием примесей, не превышающим 10⁻⁶–10⁻⁷ массовых долей, что вполне соответствует требованиям, предъявляемым к полупроводниковым материалам.

В способе получения слоёв карбида кремния предложено совмещать стадию газофазного получения карбида кремния с его напылением на подложку, нагретую до 1200–1250°C путём взаимодействия метилтрихлорсилана с водородом. Не прореагировавшие газообразные продукты

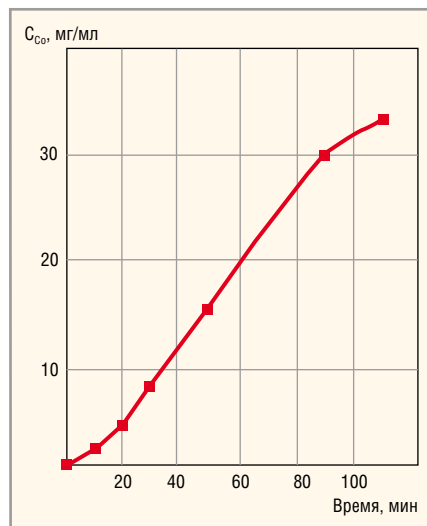
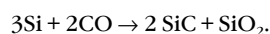


Рис. 1. Влияние продолжительности работы искрового генератора на концентрацию частиц нанодисперсного кобальта

реакции выделяют вымораживанием и рециркулируют на основную стадию процесса.

Высокоочищенный карбид кремния может быть получен из порошка или пластины предварительно очищенного монокристаллического кремния, который помещают в реакционную ёмкость, вакуумируют её до 1 × 10⁻² мм рт. ст. и нагревают до 1200–1415°C. Затем заполняют реакционную ёмкость очищенным от влаги и кислорода монооксидом углерода и выдерживают кремний с монооксидом углерода при указанной температуре в течение 5–600 мин. После этого охлаждают. Полученные нановолокна карбида кремния отмывают от диоксида кремния или смеси диоксида кремния с непрореагировавшим кремнием [9]:



ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОКОНДЕНСАЦИОННОГО МЕТОДА

В основе электроконденсационного метода (ЭКМ) лежит процесс пропускания высокочастотного переменного электрического тока (600–900 кГц, 600–900 В) между электродами и крупными частицами, помещёнными в жидкую фазу. В качестве жидкой фазы обычно используют воду, однако возможно использование и органических растворителей. Процесс получения нанодисперсных частиц в жидкой фазе (золей) проводят в специально разработанном для этих целей реакторе [10, 11]. Электрические параметры процесса регулируют высокочастот-

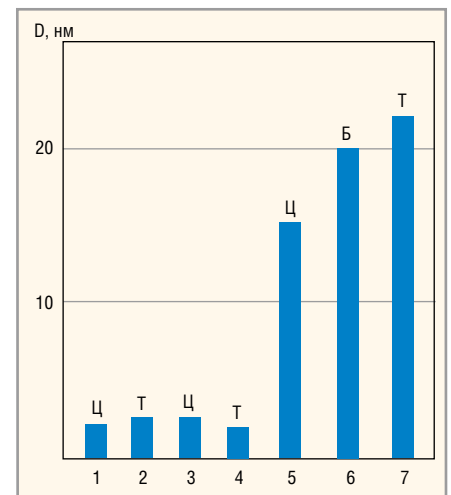


Рис. 2. Влияние дисперсионной среды (жидкой фазы) на размер частиц нанодисперсных металлов: 1, 2 – железо; 3, 4 – олово; 5–7 – палладий; Ц – циклогексан; Т – толуол; Б – бензол

ным искровым генератором. Процесс проводят в присутствии газовой фазы (воздух, азот, аргон), облегчающей процесс получения золей.

В процессе работы генератора в жидкой фазе между электродами и частицами, помещёнными на дно реактора, возникает «тлеющий» искровой разряд. В искровом канале возникает высокая температура (около 10 000°C), что приводит к испарению вещества частиц в ограниченном объёме (образование «газового пузыря»). Последующее резкое понижение температуры «газового пузыря» за счёт его контакта с жидкой фазой приводит к конденсации пара с образованием наночастиц вещества, имеющих субмикронный размер (1–30 нм) и высокую удельную поверхность – до 300 м²/г. Полученные ЭК-методом наночастицы вещества агрегативно устойчивы и не оседают на дно реактора. Агрегативную устойчивость золей можно повысить введением ПАВ, например, стеарата натрия. В таблице и на рисунках 1 и 2 приведены данные о влиянии условий получения ЭКМ на свойства нанодисперсных частиц некоторых металлов, полученных ЭКМ.

Как видно из приведённых данных, свойства нанодисперсных частиц (средний диаметр частиц, удельная поверхность, концентрация) зависят от многих факторов: продолжительности работы искрового генератора, физической природы вещества, характера дисперсионной среды (жидкой фазы), электрических параметров процесса – прежде всего частоты и напряжения переменного электрического тока.

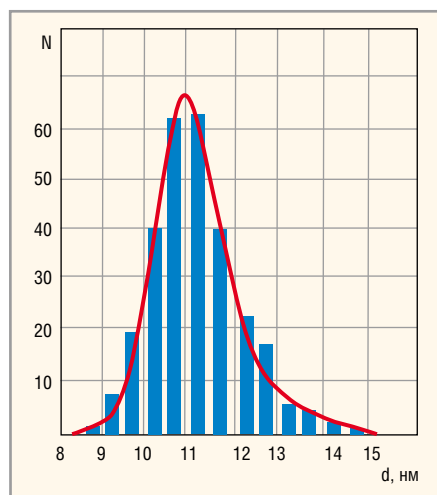


Рис. 3. Распределение наночастиц SiC по размерам

Получение SiC с использованием ЭКМ

Для получения SiC использовали два электрода в виде стержней: Si (анод) диаметром 5 мм и C (катод) диаметром 20 мм. Electrodes располагали соосно, монтировали на специальном устройстве (реакторе) и помещали в воду. Зазор между электродами составлял 1–2 мм. Через жидкую фазу постоянно барботировали аргон. Напряжение разряда и сила тока составляли 47 В и 10 А, соответственно. В процессе синтеза прозрачность раствора уменьшается. После непрерывного разряда в течение 20 мин суспензия имела тёмно-коричневый цвет, часть образовавшегося порошка SiC коагулирует на дно реактора. В течение дугового разряда масса электродов уменьшалась, что свидетельствовало об электроэрозионном характере процесса.

На рисунке 3 показано распределение полученных наночастиц SiC по размерам. Средний размер частиц составил $11,0 \pm 1,5$ нм (электронная микроскопия, Hitachi H-8100). На форму и концентрацию частиц SiC влияют многие факторы, в том числе состав жидкой фазы и материал электродов.

Величины удельной поверхности и средние размеры нанодисперсных частиц некоторых металлов, полученных электроконденсационным методом (по данным электронной микроскопии)

Металл	Напряжение, В	Частота, кГц	Жидкая фаза	Концентрация металла, мг/м	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр частиц, нм
Палладий	700	850	циклогексен	0,75	120	15
Кобальт	700	900	тетралин	0,25	270	2,5
Кобальт	600	800	тетралин	4,5	270	2,5
Железо	900	900	тетралин	4,9	250	3
Серебро	700	850	тетралин	4,7	65	7
Кобальт	850	700	тетралин	2,3	270	2,5

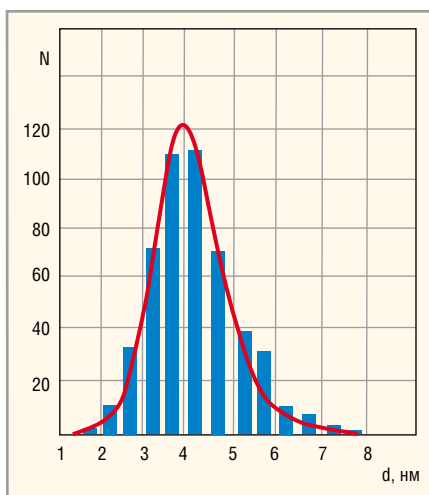


Рис. 4. Распределение наночастиц Si по размерам

Получение кремния и углерода с использованием ЭКМ

Одномерные Si- и/или C-содержащие наноструктуры в виде нанопроводов, наностержней и нанотрубок могут найти применение в качестве наноразмерных оптоэлектронных устройств [12–16]. Синтез полупроводниковых Si-нанопроводов является достаточно перспективным в нанoeлектронике. Известные методы синтеза подобных структур с использованием химического осаждения из паровой фазы, молекулярно-лучевой эпитаксии и др. требуют высокого вакуума, дорогостоящего оборудования, специальных устройств для получения высокой температуры (лазер), проведения процесса в присутствии катализаторов.

Альтернативой этим методам получения Si- и/или C-содержащих наноструктур является электрический разряд в жидкости – ЭКМ. Этот метод, в отличие от перечисленных выше, не использует металлических катализаторов, не требует взрывоопасных или агрессивных газов и дорогого специального оборудования. С помощью ЭКМ могут быть синтезированы угле-

родные «луковицы» и углеродные нанотрубки.

Для синтеза Si-наноструктур использовали два электрода в виде стержней диаметром 5 мм (анод) и 20 мм (катод), которые погружали в воду. Через воду непрерывно барботировали аргон. Для поддержания постоянного разряда в воде катод и анод были разведены на расстояние в 1 мм. Напряжение разряда и сила тока составили 25 В и 10 А, соответственно. Во время дугового разряда наблюдалось голубоватое свечение и образование пузырей вокруг электродов. Пузырьки группировались около пятна дуги и направлялись к поверхности воды. В процессе синтеза прозрачность раствора уменьшается: после непрерывного разряда в течение 10 мин суспензия становится бледно-жёлтой, через 1 час – коричневой и часть Si-порошка осаждается на дно реактора. Во время дугового разряда масса электродов уменьшалась, что визуально наблюдалось по возникновению шероховатости на поверхности электродов.

На рисунке 4 показано распределение полученных наночастиц Si по размерам. Средний размер частиц составил $4,0 \pm 1,2$ нм (электронная микроскопия, Hitachi H-8100). Рентгенофазовым анализом было установлено, что частицы Si представляют собой алмазоподобный кристаллический кремний, плоскости кристалла которого соответствуют ориентации {111}, {220} и {311}. Помимо наночастиц кремния при электродуговом разряде между двумя Si-электродами, погружёнными в воду, в жидкой фазе были обнаружены Si-нанопровода, имеющие диаметр «провода» в несколько десятков ангстрем. Образование Si-нанопроводов происходит в газовом пузыре параллельно действию электрического поля, а рост проводов происходит при участии {111} поверхности. В противоположность этому Si-частицы образуются в областях, где влияние электрического поля незначительно. Наночастицы и нанопровода Si могут быть нанесены на поверхность образцов любой формы с помощью процесса гетерокоагуляции, обеспечивая заданные свойства соответствующим изделиям.

Вывод

Таким образом, электроконденсационный метод может лежать в осно-

ве разработки новой эффективной технологии получения наночастиц кремния, углерода и карбида кремния. Оптимизация условий этого процесса: параметров электрического тока, состава жидкой фазы, состава и формы электродов, режима перемешивания в межэлектродном пространстве и др. позволит получить требуемые материалы для электронной компонентной базы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сорокин В.С.* Материалы и элементы электронной техники. В 2 т. Т.1. Проводники, полупроводники, диэлектрики: учебник для студ. высш. учеб. Заведений. В.С. Сорокин, Б.Л. Антипов, Н.П. Лазарева. М. Издательский центр «Академия». 2006. С. 240–245.
2. Патент РФ 2071938 С1 МПК6 С01В 31/36. Оpubл. 20.01.1997. Способ получения карбида кремния. НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Авторы: Карелин В.А., Карелин А.И., Шпунт Л.Б., Волк В.И.
3. Патент РФ 2087416 С1 МПК6 С01В 31/36. Оpubл. 20.08.1997. Способ получения слоёв карбида кремния. Авторы: Иванов Л.С., Черников Г.Е.
4. Патент РФ 2240979 С2 МПК7 С01В 31/36. Оpubл. 27.11.2004. Способ получения карбида кремния. Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН. Автор: Тимошук Т.А.
5. Патент РФ 2328444 С2 МПК7 С01В 31/36. Оpubл. 10.12.2007. Способ получения нановолокнистого карбида кремния. ООО «Шунгитон». Авторы: Ковалевский В.В., Сафронов А.Н.
6. Патент РФ 2299177 С1 МПК7 С01В 31/36. Оpubл. 07.10.2005. Способ получения порошка карбида кремния из рисовой шелухи. ФГУП «Обнинское НПП «Технология». Авторы: Викулин В.В., Шкарупа И.Л., Гурина Т.В. и др.
7. Патент РФ 2296102 С1 МПК7 С01В 31/36. Оpubл. 27.03.2007. Способ получения порошка карбида кремния из рисовой шелухи. ФГУП «Обнинское НПП «Технология». Авторы: Викулин В.В., Шкарупа И.Л., Гурина Т.В. и др.
8. Патент РФ 2163563 МПК7 С01В 31/36. Оpubл. 27.02.2001. Способ получения карбида кремния. ЗАО НПП «Шунгитовые технологии». Авторы: Туктамышев И.И., Селзнев А.Н., Калинин Ю.К., Туктамышев И.Ш., Гнедин Ю.Ф., Шеррьюбле В.Г.
9. Патент РФ 2393112 С1 МПК7 С01В 31/36. Оpubл. 27.06.2010. Способ получения нановолокон карбида кремния. ИОНХ РАН. Авторы: Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Антипов А.В., Ермаков В.А., Семоненко Е.П., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н.
10. *Артёмов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А.* и др. Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости. Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 4. С. 150–154.
11. Патент РФ 2437741 С1 МПК7 В82В 3/00. Оpubл. 27.12.2011. Способ получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. НИЦ «Курчатовский институт». Авторы: Артёмов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. и др.
12. *Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu and C.M. Lieber.* Nature. 2004, 430, 61–65.
13. *J.D. Carter, Y. Qu, R. Orter, L. Hoang, D.J. Masiel and T. Guo.* Chem. Comm. 2005. 2274–22–76.
14. *U.K. Gautan and C.N. Rao,* J. Mater. Chem. 2004. 14. 2530–2535.
15. *J. Hu, Y. Bando, Z. Liu, J. Zhan, D. Golberg and T. Sekiguchi.* Angew. Chem. Int. Ed. 2004. 43. 63–66.
16. *Shu-Man Lin, Mikibiro Kobayashi, Seiichi Sato and Keisaku Kimura.* Chem. Commun. 2005. 4690–4692.

