

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ SiC, ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ КРИПТОНА И КСЕНОНА

В.В. Углов¹), М.С. Гуркинов¹), П.С. Гринчук²),
М.В. Кияшко²), С.В. Злоцкий¹), В.М. Холод¹)

¹Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,

uglov@bsu.by, gurkinov@bsu.by, zlotski@bsu.by, valentinakholad@mail.ru

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, *gps@hmti.ac.by, manilmsteen@tut.by*

Керамические образцы на основе SiC облучались при комнатной температуре ионами Kr с энергией 107 МэВ при флюенсах $1 \cdot 10^{12}$ и $1 \cdot 10^{13}$ см⁻² и ионами Xe с энергией 167 МэВ при флюенсах $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$ и $5 \cdot 10^{13}$ см⁻². Исследование фазового состава выявило, что ионное облучение при различных дозах не вызывает изменения фазового состава или образования новых полиморфных модификаций карбида кремния. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света полиморфной модификации 6H-SiC показали, что облучение ионами Kr и Xe приводит к деформации кристаллической структуры 6H-SiC и увеличению доли аморфной фазы. Изменения структуры и деформация кристаллической решетки полиморфной модификации 6H-SiC связана с процессами аморфизации и дефектообразования в карбиде кремния при облучении быстрыми тяжелыми ионами.

Ключевые слова: карбид кремния; 6H-SiC; облучение ионами; деформация решетки; спектроскопия комбинационного рассеяния.

RAMAN-SPECTROSCOPY STUDY OF SiC-BASED COMPOSITE IRRADIATED WITH CRYPTON AND XENON IONS

V.V. Uglov¹), M.S. Gurkinov¹), P.S. Grinchuk²),
M.V. Kiyashko²), S.V. Zlotsky¹), V.M. Kholod¹)

¹Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,

uglov@bsu.by, gurkinov@bsu.by, zlotski@bsu.by, valentinakholad@mail.ru

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, *gps@hmti.ac.by, manilmsteen@tut.by*

Ceramic samples based on SiC were irradiated at room temperature with Kr ions with the energy of 107 MeV at fluences of $1 \cdot 10^{12}$ and $1 \cdot 10^{13}$ cm⁻² and Xe ions with the energy of 167 MeV at fluences of $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$, and $5 \cdot 10^{13}$ cm⁻². The phase analysis of the samples was studied on an Ultima IV X-ray diffractometer (Rigaku). A phase composition study revealed that ion irradiation at different doses does not cause phase changes or the formation of new polytypes of SiC. The structure of samples was analyzed by the method of Raman spectroscopy. Investigations of the 6H-SiC polytype showed that irradiation by Kr and Xe ions leads to the crystal structure deformation and an increase in the amorphous phase fraction. Changes in the structure and deformation of the crystal lattice of the 6H-SiC polytype are associated with the processes of amorphization and defect formation in silicon carbide upon irradiation with swift heavy ions.

Keywords: silicon carbide; 6H-SiC; ion irradiation; lattice deformation; Raman spectroscopy.

Введение

Благодаря своей превосходной высоко-температурной прочности, высокой теплопроводности, химической инертности и

малому поперечному сечению захвата нейтронов карбид кремния (SiC) подходит для использования в качестве конструктивных элементов в термоядерных реакто-

рах или в качестве герметизирующего материала для ядерного топлива для ядерных реакторов на легкой воде, реакторах деления и газоохлаждаемых реакторах деления [1]. Таким образом, исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния и характера эволюции дефектов в карбиде кремния после имитационного облучения ионами осколков деления является актуальной задачей.

Для изучения радиационной стойкости в данной работе используется метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), поскольку из спектров можно судить о влиянии внешних воздействий на структуру кристаллов, определить упругие напряжения и формируемые дефекты.

6H-SiC обладает кристаллической структурой типа вюрцита. Элементарная ячейка содержит по два атома каждого сорта (Si и C). Таким образом, число степеней свободы ячейки равно 12, из которых 3 соответствуют положению ячейки в пространстве как целого, а оставшиеся 9 соответствуют расположению атомов друг относительно друга. Три из них соответствуют движению атомов вдоль оси шестого порядка и являются невырожденными. Еще три вида колебаний являются дважды вырожденными: частоты колебаний атомов в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси шестого порядка, одинаковы. Для каждого из двух полярных колебаний имеет место LO (продольное) – TO (поперечное) расщепление, в результате чего существует шесть различных частот, соответствующих $A_1(LO)$, $A_1(TO)$, $E_1(LO)$, $E_1(TO)$, $E_2(low)$ и $E_2(high)$ фононам.

В работе [2] показано, что для необлученного 6H-SiC существуют три пика первого порядка колебания Si-C при 766, 788 и 966 cm^{-1} , соответствующие моде $E_2(TO)$, $E_2(TO)$ и $A_1(LO)$ соответственно (рис. 1). При нейтронном и ионном облучении с увеличением доз облучения интенсивность

пиков Si-C постепенно снижаются, а также увеличивается ширина данных пиков. Такое изменение параметров пиков в спектрах комбинационного рассеяния связано с процессами дефектообразования.

На рис. 1 видно, что КРС-спектр после нейтронного облучения SiC совпадает со спектром после ионного облучения. Однако при нейтронном облучении пик $A_1(LO)$, характеризующий связь Si-C, смещается сильнее, чем при ионном облучении, что свидетельствует о большей деформации растяжения при нейтронном облучении SiC.

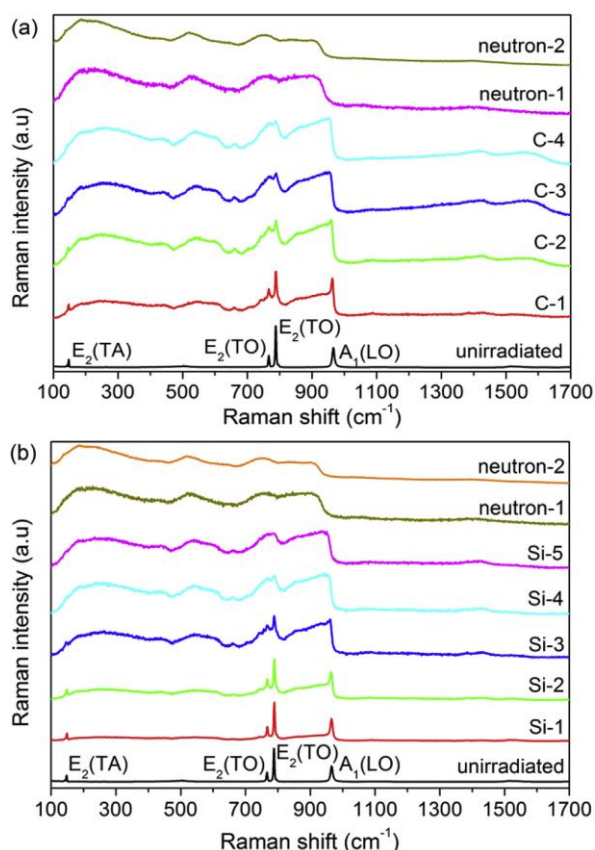


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния поли- типа 6H-SiC до и после облучения ионами C^+ , Si^+ с энергиями 3 МэВ и нейтронами [2]

Fig. 1. Raman spectra of 6H-SiC before and after irradiation with 3MeV C^+ , Si^+ , and neutrons [2]

Материалы и методы исследования

Образцы SiC были приготовлены в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова (Минск, Беларусь). В качестве сырья использовались две фракции порошка карбида кремния: крупная марка

М50 с характерным размером зерна 50 мкм и мелкая марка М5 с размером зерна 5 мкм (Волжский абразивный завод, Россия). Соотношение крупной и мелкой фракций составляло 5:3. Порошок карбида кремния (88 мас. %) смешивали с термопластичным связующим на основе парафина П-2 (12 мас. %) и отливали в форму. Термическое удаление вяжущего осуществлялось на воздухе при 600°C. Бакелитовый лак на основе резольных смол ЛБС-1 (завод им. Ю.М. Свердлова, Россия) применялся для пропитки пористой матрицы SiC после удаления вяжущего. Температура пропитки составляла 40°C, давление 0.5 МПа. После стадии пропитки заготовка сушилась на воздухе при 160°C в течение 4 ч. Затем заготовка подвергалась пиролизу в вакуумной печи (VacETO, Россия) при температуре 1200°C и давлении 0.13 Па в течение 2 ч. Эта же вакуумная печь использовалась для заключительного этапа силицирования, который проводился при температуре 1800°C и давлении 0.13 Па в течение 4 ч. Для этого образец помещали в закрытый графитовый тигель и покрывали однородным слоем кремниевого порошка электронной чистоты (Полупроводниковый завод, Украина), который плавился при нагревании и проникал в пористую структуру заготовки C/SiC. Между жидким кремнием и углеродом в порах происходила химическая реакция с образованием вторичного карбида кремния, который связывал исходные частицы порошков первичного карбида кремния. Оставшееся пространство оставалось заполненным кремнием. После силицирования поверхность образца становилась шероховатой и неоднородной, поэтому использовалась механическая шлифовка и полировка для удаления остаточного кремния и создания соответствующих условий для дальнейшего исследования керамики [3].

Облучение образцов ионами Кг с энергией 107 МэВ и ионами Хе с энергией 167 МэВ проводилось при комнатной температуре на линейном ускорителе тяжелых

ионов ИЦ-100 в ОИЯИ (г. Дубна, Россия). Интегральные дозы облучения составили: $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$ см² для ионов криптона и $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$, $5 \cdot 10^{13}$ см² для ионов ксенона.

Исследование фазового состава исходных образцов карбида кремния проводилось на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) с использованием геометрии параллельного пучка в медном (CuK α) излучении с длиной волны 0.154179 нм.

КРС проводилась при комнатной температуре с использованием спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-III, Беларусь - Япония). Длина волны возбуждения составляет 532 нм, а глубина возбуждения превышала 10 мкм.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных образцов керамики показал, что она содержит менее 2 % единичных остаточных пор с характерным размером до нескольких мкм. На рис. 2 показан микроснимок шлифа образца с оптического микроскопа. Темные области соответствуют карбиду кремния, светлые – кремнию.

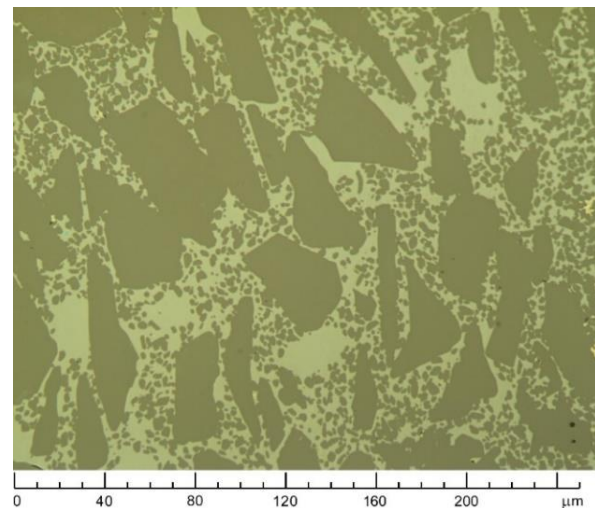


Рис. 2. Шлиф реакционно-связанной керамики. Оптический микроскоп, отраженный свет, объектив 50х.

Fig. 2. Section of reaction-bonded ceramics. Optical microscope, reflected light, 50x objective.

Результаты исследования фазового со-

става показали, что исходные образцы представляют собой многофазную систему (композит): SiC-6H – гексагональная (P63mc) сингония, Si – кубическая (Fd-3m) сингония, SiC-15R – тригональная (R3m) сингония и FeSi₂ – тетрагональная (P4/mmm) сингония. Основной фазой является SiC-6H (около 80 %), содержание фазы SiC-15R – около 10 %, Si – менее 8 %, а FeSi₂ – менее 1 %. Также возможно наличие небольшого количества фаз, соответствующие различным политипам SiC (4H, 8H, 3C и т.д.). Обнаружено, что облучение ионами криптона и ксенона не приводит к изменению фазового состава композита.

Исследования методом КРС проводились для политипа 6H-SiC. Для исходного образца были выявлены четыре пика первого порядка колебаний связей Si-C (700÷1000 см⁻¹), соответствующих оптическим модам E₂ (TO), E₂ (TO), E₁ (TO) и A₁ (LO) (рис. 3а, б, таблица 1), что согласуется с литературными данными [2]). Результаты исследований методом комбинационного рассеяния света показывают, что не происходит существенного изменения КР-спектров соответствующих 6H-SiC, облученному ионами Kr и Xe. Это позволяет сделать вывод о высокой радиационной стойкости структуры 6H-SiC после облучения ионами криптона и ксенона.

Таблица 1. Распределение основных пиков спектра комбинационного рассеяния для 6H-SiC
 Table 1. Distribution of the main peaks of the Raman spectrum for 6H-SiC

Ион, доза, см ⁻²	A ₁ (LO), см ⁻¹	E ₁ (TO), см ⁻¹	E ₂ (TO), см ⁻¹	E ₂ (TO), см ⁻¹
Исходный	970,2	797,7	787,5	766,4
Kr, 1×10 ¹²	967,9	796,5	788,2	766,2
Kr, 1×10 ¹³	965,3	—	787,8	766,1
Xe, 1×10 ¹²	968,7	797,5	783,4	—
Xe, 1×10 ¹³	969,3	796,8	786,2	769,4
Xe, 5×10 ¹³	968,3	796,8	786,8	765,6

Обнаружено, что с увеличением дозы облучения ионами Kr (рис. 3а) происходит повышение интенсивности пика и уменьшение волнового числа моды

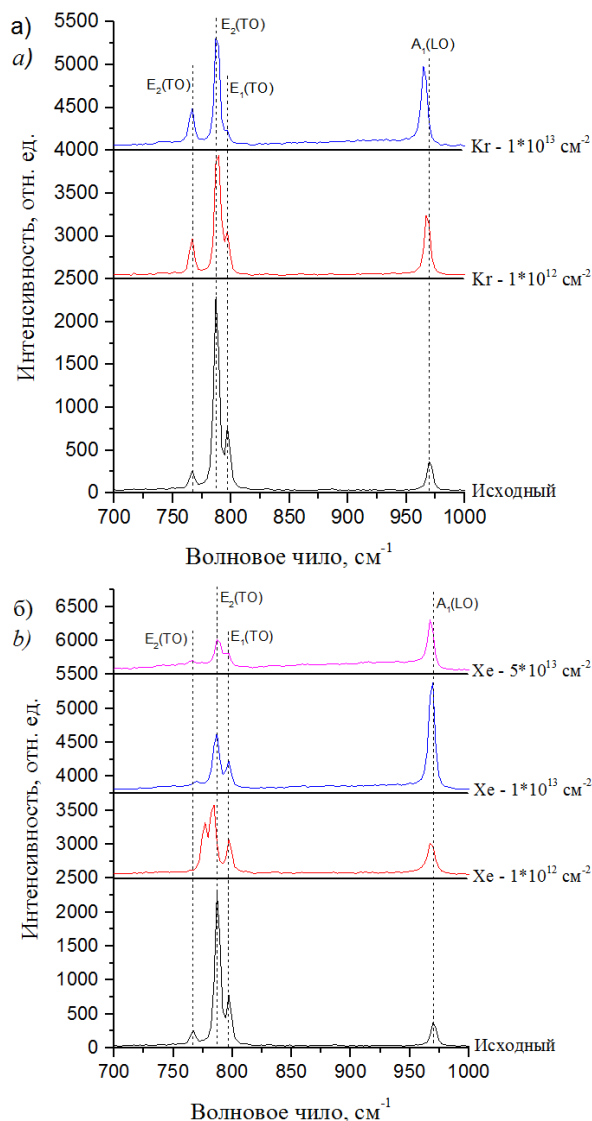


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния исходного (а,б) и облучённого ионами Kr (а) и Xe (б) политипа 6H-SiC.

Fig. 3. Raman spectrum of initial (a, b) and irradiated by Kr (a) and Xe ions (b) polytype 6H-SiC.

A₁(LO). Это явно указывает на возникновение сжимающих напряжений в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Для мод E₁(TO) и E₂(TO) выявлено обратное – уменьшение интенсивности пиков соответствующих данным модам, что может быть связано с образованием дефектов. Также выявлен рост интенсивности спектра в диапазоне от 700 до 1000 см⁻¹ с увеличением дозы облучения, что может быть связано с увеличением доли аморфной фазы 6H-SiC [5].

Обнаружено, что изменения КР-спектра политипа 6H-SiC (рис. 2б), облу-

чёрного ионами Хе дозами 1×10^{12} и 5×10^{13} см^{-2} , совпадают с результатами, полученными для ионов Кг. Для дозы 1×10^{13} см^{-2} облучения ионами Хе выявлено небольшое увеличение волнового числа моды $A_1(\text{LO})$ по сравнению с дозой 1×10^{12} см^{-2} . Это, по-видимому, связано с радиационным отжигом дефектов при увеличении дозы облучения ионами ксенона.

Заключение

Синтезирован композит на основе керамики SiC, представляющий собой SiC-6H (основная фаза (~80%), Si, SiC-15R и FeSi₂. Методами фазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния выявлена высокая стойкость структуры SiC-6H при облучении высокоэнергетическими ионами Кг (107 МэВ) и Хе (167 МэВ) с дозами до 5×10^{13} см^{-2} .

Методом КРС обнаружено, что облучение высокоэнергетическими ионами криптона и ксенона приводит к увеличению деформации кристаллической решетки SiC-6H и к росту доли аморфной фазы карбида кремния, что связано с процессами радиационного дефектообразования. Установлено, что увеличение энергии

ионов (переход от криптона к ксенону) приводит к большему увеличению деформации кристаллической решетки SiC-6H и к большему росту доли аморфной фазы карбида кремния.

Библиографические ссылки/ References

1. Xu C.L., Zhang C.H., Li J.J., Zhang L.Q., Yang Y.T., Song Y., et al. A HRXRD and nano-indentation study on Ne-implanted 6H-SiC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2012; 286; 129-133.
2. Xiaofei Chen, Wei Zhou, Qijie Feng et al. Irradiation effects in 6H-SiC induced by neutron and heavy ions: Raman spectroscopy and high-resolution XRD analysis. *Journal of Nuclear Materials* 2016; 478: 215-221.
3. Grinchuk P.S., Kiyashko M.V., Abuhimd H.M. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2018; 38 (15); 4815-4823.
4. Sorieul S., Costantini J.-M., Gosmain L., Calas G., Grob J.-J., Thome L. Study of damage in ion-irradiated α -SiC by optical spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006; 18 (37); 8493-8502.
5. Sorieul S., Costantini J.-M., Gosmain L., Thomé L., Grob J.-J., et.al. Raman Spectroscopy Study of Heavy-Ion -Irradiated Alpha-SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006; 18 (22); 1-17.