

Nanoporok szintézise termikus plazmában

Szépvolgyi János – Károly Zoltán

MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Bevezetés

A nanotudomány és nanotechnológia, azaz az 1–100 nm jellemző méretű anyagi rendszerek kutatása, fejlesztése és alkalmazása az anyagok atomi, molekuláris és szupramolekuláris szintű megismerését és a velük való munkálkodást – megfigyelést, mérést és átalakítást – jelenti. E mérettartományban az anyagok fizikai, kémiai és egyéb tulajdonságai lényegesen és sokszor teljesen meg-
leptő módon különböznek a tömbi tulajdonságoktól. Ebből következően a nanoszerkezetű anyagok számos területen előnyösebben használhatók fel, mint a mikro- és makroszerkezetű anyagok [1].

Már ma is széles körben alkalmaznak nanotechnológiai módszerekkel előállított, javított tulajdonságú termékeket, köztük módosított katalizátorokat, nem szennyeződő műszálakat, különleges kötőképeségű fogászati anyagokat, szilárdtest-érzékelőket, digitális fényképezőgép-kijelzőket és nagy kapacitású számítógéplemezeket.

A nanoanyagok megjelenési formájukat tekintve

- nanoporok,
- nanoméretű klaszterek,
- nanoszálak (nanodrótok, nanorudak, nanocsövek) és
- nanoszerkezetű tömbi anyagok lehetnek.

Utóbbiak közé tartoznak az ún. nanopórusos anyagok is.

A nanotudományi kutatásoknál és fejlesztéseknél, a feladatok sokrétűsége és bonyolultsága miatt, egyfelől széles körben alkalmazzák a „hagyományos” diszciplínák eszköz- és módszertanát, másfelől azoktól teljesen

különböző, újszerű kutatási és vizsgálati eszközöket és módszereket használnak fel.

A nanoszerkezetű anyagok előállításának két fő útját az 1. ábra mutatja. Az egyik módszer szerint először nanoméretű szemcsékből álló, kívánt összetételű port állítunk elő alkalmas fizikai és kémiai módszerekkel. Ezután a nanoporból nyerstesteket formázunk, és azokat hőkezelésnek vetjük alá a végső szerkezet és forma kialakítása érdekében. Ebben az esetben a fő nehézséget az okozza, hogy a végtermékben miként lehet megőrizni a nanoszerkezetet, azaz elkerülni a nem kívánatos szemcsenövekedést.

A másik módszernél az anyagszintézist és formázást egyetlen lépésben hajtjuk végre, és a kialakuló nanorétegek „összeépítésével” alakítjuk ki a végső alakot és szerkezetet.

Mindkét eljárásnak megvannak az előnyei és hátrányai, és természetesen a tudományos és műszaki kihívásai is.

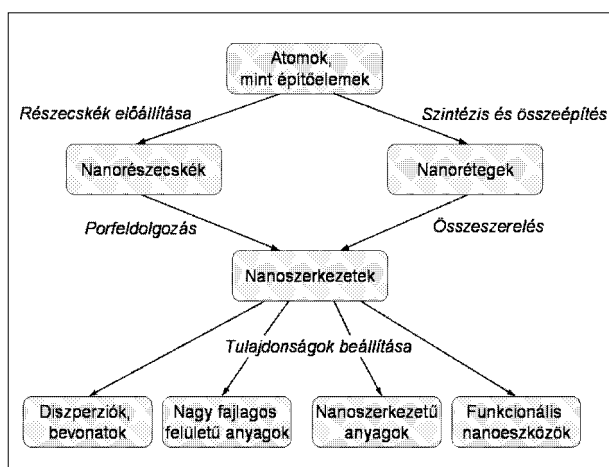
Közleményünk a nanoméretű kerámiaszemcsék szintézisével, jellemzésével és további feldolgozásának egyes kérdéseivel foglalkozik. Modellként a korszerű műszaki kerámiák egyik fontos képviselőjét, a szilícium-nitridet választottuk.

A szilícium-nitrid kerámiák néhány tulajdonságáról

A szilícium-nitrid-alapú tömör kerámiák kitűnő mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Emiatt, valamint abból adódóan, hogy mechanikailag jellemzőik 1100–1200 °C-ig alig változnak, széles körben alkalmazzák őket a műszaki és technológiai gyakorlatban.

A szilícium-nitrid erősen kovalens vegyület. Az anyag öndiffúziója nagyon kicsi, ezért az elméleti sűrűséget megközelítő, tömör szilícium-nitrid kerámiákat csak olvadékképző adalékok, így Al_2O_3 , Y_2O_3 vagy MgO jelenlétében, 1600–1700 °C-on, 8–10 MPa nyomáson végzett hőkezeléssel lehet előállítani. A zsugorodás sebessége és a termékek tulajdonságai nagymértékben függenek a Si_3N_4 szemcsék beoldódásának és olvadékból történő kiválásának sebességétől és mechanizmusától.

Szilícium-nitrid kerámiákban a szemcsehatárokon óhatatlanul jelen van több-kevesebb üveges fázis, ami a termékek magas hőmérsékletű viselkedését kedvezőtlenül befolyásolja. E probléma kiküszöbölésének szándékával az utóbbi időben több közlemény jelent meg szilícium-



1. ábra. Nanoszerkezetű anyagok előállításának lehetőségei

nitrid nanoporok nagyon nagy (> 50 MPa) nyomáson, adalékok nélkül végzett hőkezeléséről [2].

Szilícium-nitrid nanoporok többféleképpen állíthatók elő. Az egyik lehetséges eljárás a nagy reakcióképességű szilíciumvegyületek (főképpen szilán és származékainak) reakciója nitrogéntartalmú vegyületekkel, például ammóniával. A reakció jó hatásfokkal hajtható végre magas hőmérsékletű, ún. termikus plazmákban. Különösen előnyösek lehetnek erre a célra az ún. rádiófrekvenciás, indukciósan kicsatolt plazmareaktorok. E rendszerekben a gázfázis összetétele, a rendszer tényleges hőmérsékletétől függetlenül, széles határok között változtatható. Ez az adottság, valamint a plazmareaktorokban biztosítható intenzív hő- és anyagátadás kedvező körülményeket teremt a porszintézishez. A reagáló anyagok nagyon gyorsan magas (3000–4000 K) hőmérsékletre melegednek fel, és nagy sebességgel bomlanak le. A képződő molekulatöredékek egymással reakcióba lépnek, és kedvező esetben kialakul a kívánt összetételű termék.

A plazmalángot elhagyó gázáram hőmérséklete hirtelen, $1000 \text{ K} \cdot \text{ms}^{-1}$ sebességgel csökken: emiatt homogén magképződéssel, nanoméretű szemcsékből álló termékek képződnek.

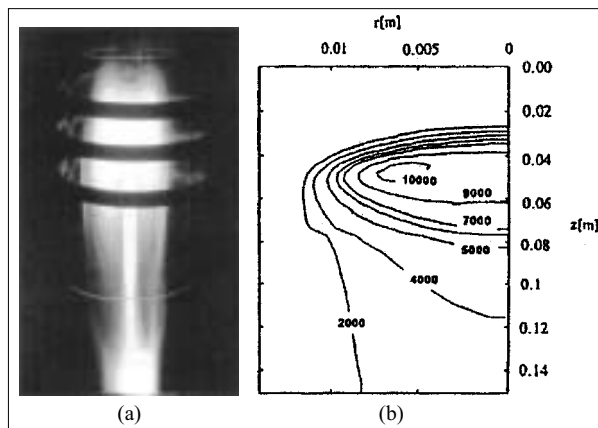
A következőkben – saját kísérleti munkánk alapján – a Si_3N_4 termikus plazmában SiCl_4 és NH_3 reakciójával történő előállításáról számolunk be. Áttekintjük a szintézis körülményei és a reakciótermékek tulajdonságai közötti kapcsolatokat, és bemutatjuk a nanoporok öregedésével és kristályosodásával kapcsolatos eredményeinket.

Szilícium-nitrid nanoporok előállításának kísérleti körülményei

Az általunk használt kísérleti berendezés a következő, kvarcüvegből készített egységekből áll: plazmaégő és ehhez kapcsolódó léghűtési reaktor és porleválasztó ciklon. A plazmaállapot kialakításához szükséges energiát a 27,17 MHz frekvencián működő, rádiófrekvenciás (RF) generátor szolgáltatja. A generátor által leadott energiát indukciós tekercs segítségével csatoljuk ki a plazmaégőhöz (2a ábra). A generátorteljesítmény folyamatosan változtatható, legnagyobb értéke 7 kW. A kísérletekben, plazma- és hűtőgázként is, nagy tisztaságú argont használtunk. A kiindulási reagenseket a láng oldalsó részébe adagoltuk.

A plazmaégő kétdimenziós plazmamoddellel számolt hőmérséklet-eloszlása a 2b ábrán látható. A plazmalángban a legmagasabb hőmérséklet 10 000 K, de még az égő falától 5 mm-re is 2000 K a gáz hőmérséklete.

A fenti berendezésben előállított termékek összes nitrogén- és oxigéntartalmát LECO N-O módszerrel, szilíciumtartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg. A szemcsék felületi kémiai jellemzőit XPS technikával vizsgáltuk. A fázisviszonyokról XRD mérésekből szereztünk információkat. Ezeket, az amorf részarány meghatározása céljából



2. ábra. Az RF termikus plazmareaktorban kialakuló plazmaláng képe (a) és hőmérséklet-eloszlása (b)

FTIR vizsgálatokkal egészítettünk ki. A porok fajlagos felületét BET módszerrel határoztuk meg. A szemcsék morfológiáját TEM és SEM felvételek alapján tanulmányoztuk.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A reakciókörülmények szerepe

A porszintézis körülményei és termékjellemzők közötti kapcsolatok felderítésére kétszintű, teljes faktoros kísérleti tervet készítettünk. Négy rendszerváltozót vettünk figyelembe (1. táblázat), célfüggvényként pedig a szilícium-nitrid por kihozatalának és nitrogéntartalmának súlyozott értékét választottuk. A kihozatal (Y_s) a kísérletileg mért portömeg és a reagensek beadagolási sebességéből, valamint a reakcióegyenletből számított, „elméleti” szilícium-nitrid tömeghozam hányadosaként definiáltuk.

1. táblázat
A kísérlettervezésben használt rendszerváltozók és azok értékei

No	Rendszerváltozók	Értékük		
		Alsó	Közép	Felső
1	Kicsatolt teljesítmény (kW)	1,5	2,0	2,5
2	Hűtőgáz áramlási sebessége ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)	16	19	22
3	SiCl_4 betáplálás sebessége ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,3	0,6	0,9
4	NH_3 betáplálás sebessége ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,8	1,4	2,0

géből, valamint a reakcióegyenletből számított, „elméleti” szilícium-nitrid tömeghozam hányadosaként definiáltuk.

A változók 1. táblázatban megadott beállításával $2^4 = 16$ kísérletet, majd 3 további, párhuzamos kísérletet végeztünk a változók közéértékei mellett.

A kapott eredmények részletes taglalása meghaladja közleményünk kereteit. A részleteket illetően egy korábbi munkánkra hivatkozunk [3].

Mindenképpen érdemes megemlíteni, hogy a szilícium-nitrid kihozatalát és a termék nitrogéntartalmát egyaránt, elsősorban a kicsatolt teljesítmény és az ammónia beadagolási sebessége határozza meg.

A változók közti kereszthatásokat a plazmaszintézis fajlagos energiájának (E_{sp}), azaz a kicsatolt teljesítmény és az ammónia tömegárama hányadosának kiszámításával vettük figyelembe. A termékkihozatal és a nitrogéntartalom E_{sp} -től való függése a 3. ábrán látható.

A 3. ábra meglehetősen bonyolult kapcsolatrendszerrel utal. Ugyanakkor egyértelmű, hogy a fajlagos energia növelése kedvezően befolyásolja a kihozatalt és a porok nitrogéntartalmát is.

Kisebb fajlagos energiáknál a SiCl_4 és NH_3 közötti reakciót kinetikai tényezők befolyásolják. Nagyobb fajlagos energiáknál viszont már a termodinamikai hatások dominálnak. Utóbbi esetben, a szilícium-nitrid mellett, jelentős mennyiségben képződik fémszilícium is. Emiatt a porok szilíciumtartalma magasabb, nitrogéntartalma alacsonyabb lesz, mint kisebb E_{sp} értékeknél.

A kicsatolt teljesítmény és az NH_3 tömegárama mellett a SiCl_4 adagolási sebessége ugyancsak befolyásolja a plazmareaktorban végbemenő reakciót. A SiCl_4 beadagolási sebessége egyrészt hatással van a plazmaláng hőmérséklet-eloszlására és a reaktor keveredési viszonyaira. Másrészt, termikus plazmakörülmények között, a Si_3N_4 képződéséhez szükséges szilíciumtartalmú gyökök aktiválási energiái közel esnek a Si-Cl kötés energiájához. Mindezek miatt, a SiCl_4 betáplálási sebességét, egyébként azonos feltételek mellett, adott érték fölé növelve, csökken a SiCl_4 bomlásának hatékonysága, ezáltal a Si_3N_4 kihozatal.

Az előállított szilícium-nitrid porok tulajdonságai

Kísérleti eredményeink szerint a rendszerváltozók alábbi értékei mellett jutunk el a porkihozatal és a nitrogéntartalom együttes optimumához:

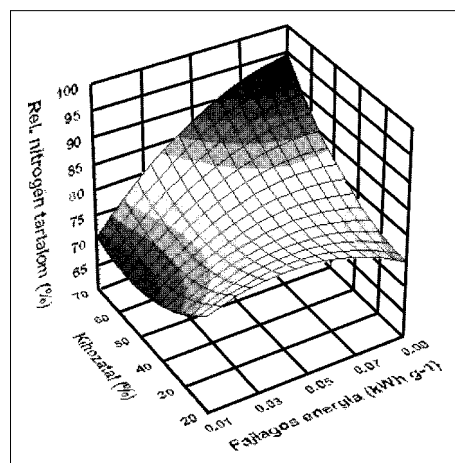
- kicsatolt teljesítmény 3 kW,
- argon plazmagáz áramlási sebessége $71 \cdot \text{min}^{-1}$ (STP),
- argon hűtőgáz áramlási sebessége $191 \cdot \text{min}^{-1}$ (STP),
- SiCl_4 betáplálás sebessége $0,3 \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
- NH_3 betáplálás sebessége $2 \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fenti körülmények között a szilícium-nitrid kihozatal 56,9%. A keletkező termék 60%-a a reaktor falán válik le,

2. táblázat

Az optimális körülmények mellett előállított Si_3N_4 por tulajdonságai

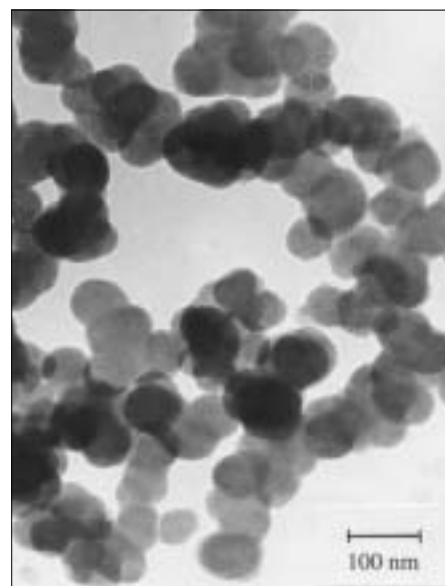
Minta	N_b (%)	O_b (%)	Si_b (%)	S (m^2g^{-1})	D (nm)
SNP-1	38,2	2,6	59,1	64	30
SNP-2	33,1	8,2	58,3	102	18



3. ábra. A szilícium-nitrid kihozatalának és nitrogéntartalmának függése a szintézis fajlagos energiafelhasználásától

míg 30%-a a ciklonban gyűlik össze. Mintegy 10%-a pedig a gázárammal eltávozik a rendszerből. A reaktor faláról (SNP-1) és a ciklonból származó (SNP-2) termékek főbb jellemzőit a 2. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban N_b , O_b és Si_b rendre a tömbi nitrogén-, oxigén- és szilíciumtartalmat jelölik, S a porok fajlagos felülete, míg D a fajlagos felületből számított átlagos szemcseméret.

Az SNP-1 minta nitrogéntartalma az elméleti érték 95,5%-a, ugyanakkor viszonylag magas az oxigéntartalma. A ciklonból származó SNP-2 por az előzőnél valamivel kisebb nitrogén- és még magasabb oxigéntartalmú. Az oxigéntartalom függ a minta fajlagos felületétől; minél nagyobb a fajlagos felület, annál magasabb a por oxigéntartalma. Megállapítottuk, hogy a termékek több mint 80%-ban amorf jellegűek, a kristályos rész főként α -, kisebb részben β - Si_3N_4 -ből áll.



4. ábra. Az SNP-1 por TEM felvétele

A Si_3N_4 porok TEM felvételekből (4. ábra) számított átlagos szemcseméretei – hibahatárokra – megegyeznek a 2. táblázatban szereplő, fajlagos felületből számított értékekkel. A TEM felvételek szerint a porok gömb alakú szemcsékből állnak.

Felületi töltésük miatt az egyedi Si_3N_4 szemcsék hajlamosak összetapadni. A kialakult agglomerátumok azonban lazák, és mint azt vizes szuszpenzióik készítése során tapasztaltuk, könnyen szétesnek.

A szemcsék mérete, alakja és amorf szerkezete egyaránt a gázfázis rendkívül gyors lehűlésével magyarázható: a kialakuló szemcsék túlságosan rövid ideig tartózkodnak a további szemcsenövedéshez és/vagy kristályosodáshoz szükséges hőmérsékleten.

Az oxigéntartalom (2. táblázat) eredetének és megoszlásának felderítésére XPS méréseket végeztünk. Ezzel a módszerrel egyrészt megállapítható a szemcsék legkülső, 2–3 nm vastagságú rétegének kémiai összetétele, másrészt információkat kapunk a felület közelében elhelyezkedő atomok kémiai állapotáról is.

Az XPS vizsgálatok eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. Feltűntettük a porok egész tömegére jellemző tömbfázisbeli koncentrációkat is. Ezek az értékek megegyeznek a 2. táblázatban szereplőkkel, de az összehasonlíthatóság érdekében most atom %-ban adjuk meg a tömbi koncentrációkat is.

3. táblázat

A Si_3N_4 porok tömbfázisbeli és felületi összetétele

Minta	Tömbfázis (atom %)			Felület (atom %)		
	N_b	O_b	Si_b	N_s	O_s	Si_s
SNP-1	52,7	5,2	42,0	30,9	27,6	35,1
SNP-2	47,6	10,3	42,0	25,5	35,4	32,5

A 3. táblázat adatai szerint a porok felületi oxigéntartalma jelentősen meghaladja a tömbi értékeket. Az oxigéntartalom ilyenkor megoszlása egyértelműen a szemcsék felületének utólagos oxidációjára utal. Ennek alátámasztására számításokat végeztünk az oxigéntartalom szemcséken belüli megoszlására.

Feltételezve, hogy a mintában levő összes oxigén a szemcsék felületének közelében, SiO_2 formájában helyezkedik el, az [5] közleményben leírtak szerint meghatározható egy „elméleti” rétegvastagság (d_H). Másrészt, az intézetünkben kifejlesztett számítógépes program [6] segítségével, az XPS intenzitásokból számítható egy ún. egyenértékű felületi rétegvastagság (d_{XPS}). A d_{XPS} és a d_H értékeket egymással összehasonlítva képet kapunk az oxigéntartalom szemcséken belüli eloszlásáról: minél nagyobb a d_{XPS}/d_H arány, annál több oxigén található a felületen. A számítások eredményeit összefoglaló 4. táblázatból kiténik, hogy gyakorlatilag a teljes oxigéntartalom a szemcsék felületén koncentrálódik, tehát az oxidáció a szemcsék kialakulását követően játszódott le. A d_{XPS} értékek alapján a felületi

oxidréteg megközelítőleg két SiO_2 -monoréteg vastagságú, ugyanis az azt felépítő SiO_4 tetraéderek jellemző mérete 265 pm.

Az XPS spektrum részletesebb elemzésével meghatározható a felületen található elemek kémiai állapota. Az SNP-1 minta XPS spektrumában detektált Si 2p csúcs burkológörbéjének felbontása az 5. ábrán látható.

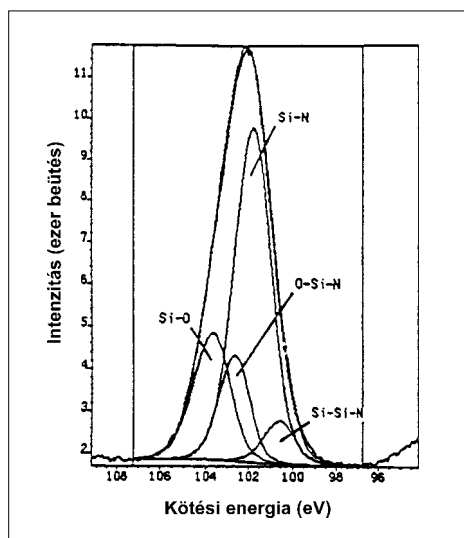
4. táblázat

A felületi SiO_2 réteg vastagsága és az oxigéntartalom megoszlása

Minta	d_H (pm)	d_{XPS} (pm)	Felületi oxigén hányada (%)
SNP-1	570	540	95
SNP-2	690	640	93

A Si 2p csúcs burkológörbéjére négy, 2,0; 2,0; 1,7 és 1,7 eV félérték-szélességű Gauss-görbe illeszhető. A négy összetevő rendre Si-O, O-Si-N, Si-N és Si-Si-N kémiai állapotú szilíciumnak felel meg. Számításaink szerint a Si_3N_4 szemcsék felületén található szilíciumatomok 22%-a SiO_2 -hoz, 15,3%-a $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -hoz, 56,9%-a Si_3N_4 -hez és 6,3%-a Si-Si-N kötésekkel tartalmazó szub- Si_3N_4 -hez kapcsolódik. Ez azt jelenti, hogy a felületi oxigén kb. 85%-a Si-O kötésben, 15%-a O-Si-N kötésben van jelen. A felületi oxidréteg összetétele tehát a szilícium-dioxid és a szilícium-oxinitrid összetétele közé esik.

Az oxigén felületi dúsulása előnyösen befolyásolhatja a szilícium-nitrid porok szinterelését, mivel kevesebb külön bevitt olvadékképző adalékra van szükség. Ráadásul hőkezeléskor az oxidos olvadék közvetlenül a szemcsék felületén alakul ki, emiatt azok gyorsabban beoldódnak. A hőkezelést ekkor természetesen a szokásosnál valamivel magasabb hőmérsékleten és nyomáson kell végezni.

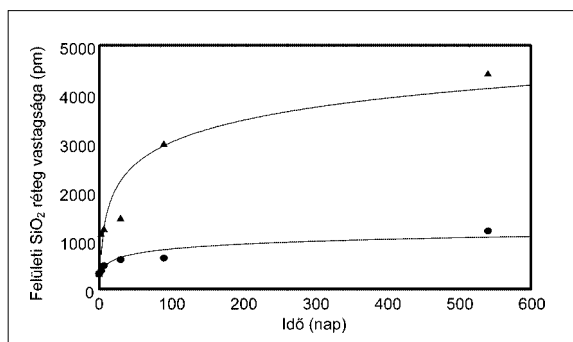


5. ábra. A SNP-1 minta Si 2p csúcsának felbontása

Amorf Si_3N_4 porok öregedése atmoszférikus körülmények között

Amennyiben a nanoméretű, amorf szilícium-nitrid porok – kezelésük és tárolásuk során – oxigén- vagy vízgőztartalmú közeggel érintkeznek, tovább oxidálódhatnak. Ennek tanulmányozására ún. atmoszférikus öregítési kísérleteket végeztünk: vizsgáltuk, hogy az általunk előállított nanoporok tömbi és felületi kémiai viszonyai, szerkezete és morfológiája miként változik, ha azokat száraz argonban, száraz levegőben, illetve 80%-os relatív páratartalmú levegőben hosszabb ideig (3–540 napig) tároljuk.

Az XPS mérésekből meghatározott felületi SiO_2 rétegvastagság, a tárolási idő függvényében, a 6. ábrán látható módon változik. Kezdetben gyors a felületi oxidáció, majd az idő előrehaladásával egyre inkább lelassul. XRD méréseink szerint, amint arra az előzőekben már utaltunk, a kiindulási SNP-1 por 80%-a amorf, míg 20%-a kristályos, többnyire $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázisú anyag. A nagy felbontású XRD felvételeken megfigyelt vonalszélesedésből számítva az amorf rész átlagos szemcsemérete 30 nm, míg a kristályos fázisáé 75 nm. A 6. ábrán levő görbék lefutása tehát a következők szerint értelmezhető: az öregedés a kisebb méretű, emiatt nagyobb reaktivitású amorf szemcsék oxidációjával kezdődik. Az egyre vastagodó felületi oxidréteg lelassítja a további oxidációt; a gáz-szilárd reakció helyett ekkor már az oxigénatomok SiO_2 rétegen keresztüli diffúziója határozza meg a bruttó sebességet. Hosszabb idő (kb. 100 nap) elteltével megkezdődik a nagyobb méretű, azaz kisebb reaktivitású, kristályos szemcsék oxidációja is.



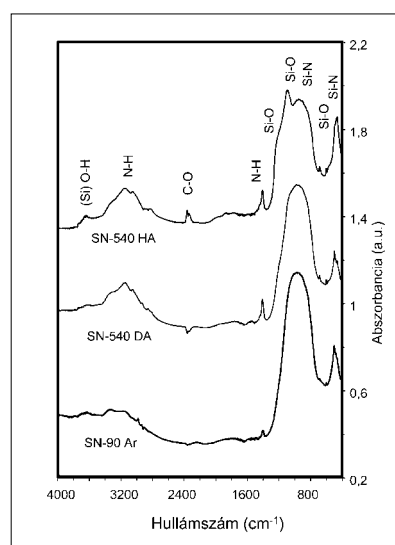
6. ábra. A felületi SiO_2 réteg vastagságának időbeli alakulása
• száraz és ▲ nedves levegőben

A 6. ábrából egyértelműen kitűnik, hogy a nedves levegőn tárolt minták sokkal jobban oxidálódnak, mint a száraz levegőn tároltak. Az argonban tárolt mintáknál nem tapasztaltunk további oxidációt annak ellenére, hogy az argongáz tartalmaz nyomnyi mennyiségű oxigént.

A 90 napig argonban (SN-90 Ar), az 540 napig száraz levegőn (SN-540 DA) és ugyancsak 540 napig nedves levegőn tárolt (SN-540 HA) minták DRIFT spektrumai a

7. ábrán láthatók. A környező közeg oxigén- és vízgőztartalmának növekedésével jelentősen megnő a 3720, 3360, 2360, 1400 és 1090 cm^{-1} hullámszámoknál jelentkező abszorpció intenzitása. A 3720 cm^{-1} -nél fellépő abszorpció a szilanol csoportok nyújtási vegyértékrezgésének felel meg, míg 3360 cm^{-1} -nél a N-H nyújtási rezgése átlapolódik a H-O rezgésekkel. A 1090 cm^{-1} hullámszámánál megfigyelt abszorpciót a Si-O-Si nyújtási rezgések okozzák.

A 80%-os páratartalmú levegőben, 540 napig tárolt, SN-540 HA jelű mintánál az abszorpciós sávok intenzitásának növekedése oxidációra és szilanol csoportok képződésére utal. Ennél a mintánál Si-N deformációs módhoz tartozó, 460 cm^{-1} -nél jelentkező abszorpció intenzitása is nagyobb volt az argonban tárolt mintákhoz képest.



7. ábra. Az öregített minták FTIR spektruma

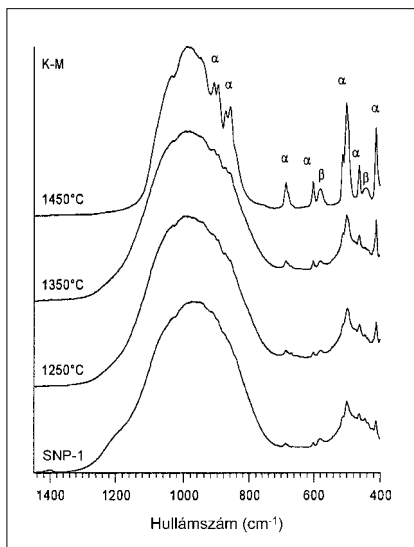
Kristályosodási vizsgálatok

Amorf szilícium-nitrid porokból többféle módon készíthető tömör kerámia. Korábban már bizonyítottuk, hogy az általunk előállított amorf nanoporokból – formázást követően – nitrogén atmoszférában, 10 MPa nyomáson végzett hőkezeléssel közvetlenül előállíthatók 90%-ban kristályos fázisú, az elméleti sűrűséget jól közelítő, tömör kerámiák [5].

A másik kerámiakészítési lehetőség az amorf porok előzetes kristályosítása, majd a kapott kristályos porok további, szokásos feldolgozása.

Ez utóbbi változat tanulmányozása céljából vizsgáltuk a termikus plazmában előállított amorf nanoporok kristályosodását laboratóriumi csökemencében, nitrogén atmoszférában. A hőkezelés idejét 30 és 360 perc között, hőmérsékletét 1250-1500 °C között változtattuk. A kristályosodás előrehaladását a termékek FTIR vizsgálatával követtük (8. ábra).

Amint említettük, a kiindulási SNP-1 por döntően amorf jellegű; kevesebb, mint 20% α - Si_3N_4 -et és β - Si_3N_4 -et tartalmaz. A hőkezelés hatására az anyag fázisösszetétele megváltozik: az amorf rész, a hőmérséklettől és a kezelési időtől függő hányadban, kristályos anyaggá alakul át. Kísérleti eredményeink szerint az amorf \rightarrow kristályos átalakulás 1350 °C fölött válik számottevővé (8. ábra). Mértéke a hőmérséklet emelésével nő. Az α - Si_3N_4 / β - Si_3N_4 arány maximumát, ami a tömör kerámiák mechanikai tulajdonságai szempontjából fontos tényező, 1450 °C-on, 120 percig végzett hőkezeléssel értük el. Ekkor a szilícium-nitrid por mintegy 75%-ban kristályos, az α/β arány értéke pedig 8,4. A hőmérsékletet és a kezelési időt tovább nem célszerű növelni, mivel a kristályosodás lelassul, és csökken az α/β arány is.



8. ábra. Az amorf SNP-1 por kristályosodásának alakulása a hőmérséklet függvényében

A fenti megállapításokkal összhangban levő eredményeket szolgáltatott XRD vizsgálataink is (5. táblázat). A kristályosodott mintákban az α - Si_3N_4 a fő fázis, de mellette β - Si_3N_4 is kimutatható.

A kristályosodás során változik a porok szemcsemérete és diszlokációsűrűsége is. A kiindulási és a kristályosodott porok átlagos szemcseméretét és diszlokációsűrűségét

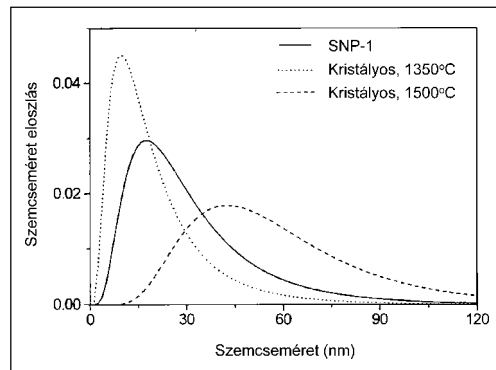
5. táblázat

A plazmában előállított és a hőkezelt porok fázisösszetétele

	Amorf (v/v%)	α - Si_3N_4 (v/v%)	β - Si_3N_4 (v/v%)
SNP-1	80	17	3
Kristályosított minták			
1250°C-on	70	27	3
1350°C-on	65	32	3
1450°C-on	25	67	8
1500°C-on	20	67	13

a közelmúltban kidolgozott és módosított Williamson-Hall és Warren-Averbach eljárással határoztuk meg az XRD mérésekből [7].

A kapott szemcseméret-eloszlás függvényei (9. ábra) szerint az 1350 °C-on kristályosított por eloszlásának középértéke csökken, míg szórása kissé nő az amorf SNP-1 porhoz képest. Az 1500 °C-on végzett hőkezelés erős szemcsedurulást eredményez: a méreteloszlás középértéke és szórása is növekszik az amorf porhoz képest.



9. ábra Szilícium-nitrid porok kristályosítás előtti és utáni szemcseméret-eloszlása

A nanoméretű, amorf szilícium-nitrid porok nitrogénben végzett hőkezelésekor a szemcsék morfológiája nem változik: a kristályos porok is döntően gömb alakú szemcsékből állnak. A kristályosítás céljából alkalmazott hőkezelés számottevően nem változtatja meg sem az α - Si_3N_4 , sem a β - Si_3N_4 diszlokációsűrűségét: a kristályos fázisok diszlokációsűrűsége 10^{14} - 10^{15} m⁻².

Az amorf porok argonban, 1500 °C-on, 120 percig végzett hőkezelésekor jelentős mennyiségben képződtek β - Si_3N_4 tűkristályok (10. ábra). Ezek a tűkristályok kerámiaalapú társított anyagokban erősítőszálként hasz-



10. ábra. Az amorf Si_3N_4 -ből kialakult β - Si_3N_4 tűkristályok

nálhatók fel. Megfelelő felületi védelem – például bór-nitrid bevonat kialakítása [8] – esetén a túkristályok a magas hőmérsékleten végzett zsugorítás során is megőrzik eredeti morfológiájukat. Ily módon szilícium-nitrid túkristályokkal erősített, szilícium-nitrid mátrixú társított anyagok állíthatók elő.

Összefoglalás

Szilícium-nitrid nanoporok RF termikus plazmában végzett szintézisének vizsgálata során megállapítottuk, hogy

- RF termikus plazmában előnyösen lehet nanoméretű szilícium-nitrid porokat előállítani;
- a termékkihozatalt és összetételt alapvetően a plazmaégőre kicsatolt teljesítmény és a reagensek betáplálási sebessége határozza meg;
- a kapott szilícium-nitrid porok nagy fajlagos felületűek, és gömb alakú szemcsékből állnak;
- a porok döntően amorf jellegűek, 20%-nál kisebb hányadban tartalmaznak α - és β - Si_3N_4 -et;

- viszonylag magas a porok oxigéntartalma; az oxigén a szemcsék kialakulását követően a szemcsék felületi rétegébe épül be a nyomnyi mennyiségű oxigént tartalmazó plazmagázból;
- az RF termikus plazmában előállíthatók módosított felületű, ún. szinteraktív porok is, amelyek nagy valószínűséggel adalék nélkül is zsugoríthatók.

Irodalom

- [1] Siegel R. W. – Hu E. – Roco M. C.: Nanostructure science and technology. A worldwide study. NSTC, Washington, D.C. (1999) pp. 1-150.
- [2] Li Y. L. et al.: J. Mater. Res. 15 (4) 988–994 (2002).
- [3] Szépvölgyi J. – Mohai I.: J. Mater. Chem. 5 (8) 1127–1232 (1995).
- [4] Proulx P. – Bilodeau J. F.: Plasma Chem. Plasma Process. 11 (3) 371–386 (1991).
- [5] Szépvölgyi J. et al.: J. Mater. Chem. 6 (7) 1175–1186 (1996).
- [6] Mohai M.: Surf. Interface Anal. (2003) – megjelenés alatt.
- [7] Gubicza J. et al.: J. Mater. Sci. 35 3711–3717 (2000).
- [8] Sahu S. et al.: J. Eur. Ceram. Soc. 18 1037–1043 (1998).



SZIKKTI

SZIKKTI Labor Kft.

Brookfield cég magyarországi képviselője
és márkakereskedője


Cím: 1034 Budapest, Bécsi út 122-124.
„D” épület fszt. (1301 Pf.:81)

Telefon: 388-8752 • Tel./Fax: 368-7626 • Fax: 430-1460

E-mail: szikktilaborkft@axelero.hu

**Nemzeti Akkreditálási Testület által 502/0119 számon
akkreditált, kalibráló laboratórium**

TISZTELT ÜGYFELEINK!

A SZIKKTI Labor Kft., mint a  **BROOKFIELD** Inc. U.S.A. laboratóriumi és ipari viszkoziméterek magyarországi hivatalos forgalmazója az ÖNÖK rendelkezésére áll a következő szakterületeken:

- új készülékek – laboratóriumi és ipari viszkoziméterek, reométerek – beszerzése,
- tartozékok és standard anyagok beszerzése,
- javítási és recalibrációs munkák elvégzése,
- alkalmazástechnikai szaktanácsadás.

**Az „Építőanyag” című folyóirat megjelenését támogatja:
„AZ ÉPÍTÉS FEJLŐDÉSÉÉRT” ALAPÍTVÁNY**