

# 碳化硅陶瓷材料的 XRD 表征

XRD-046

**摘要：**碳化硅陶瓷是一种重要的功能陶瓷材料，具有优异的高温力学强度、高硬度、高弹性模量、高耐磨性、高导热性、耐腐蚀性等性能。本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了两种市售的 SiC 陶瓷粉末，对得到的衍射谱图进行了物相解析，两个样品的主物相均为  $\alpha$ -SiC-6H，其中样品 SiC-1# 还含有游离 Si 和  $\alpha$ -SiC-15R 相。通过 Rietveld 精修获得了晶粒尺寸。物相组成和晶粒尺寸严重影响烧结后碳化硅陶瓷材料的机械性能，这些信息对于优化碳化硅陶瓷材料的生产工艺和产品质量监控有着重要意义。

**关键词：**碳化硅 陶瓷 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

碳化硅陶瓷是一种重要的功能陶瓷材料，具有优异的高温力学强度、高硬度、高弹性模量、高耐磨性、高导热性、耐腐蚀性等性能，在化工、冶金、机械、能源、环保、军工等工业领域以及半导体、光电子等现代科技领域得到了广泛应用<sup>[1]</sup>，常用于制作高温窑具、燃烧喷嘴、热交换器、密封环、滑动轴承、耐腐蚀管道等<sup>[2]</sup>；第三代功率半导体器件中，碳化硅也是重要的衬底材料。

碳化硅陶瓷的高硬度、耐磨损等性能，来自于其晶体结构和高强度的 Si-C 共价键。碳化硅有两种主要的晶型，低温稳定的立方晶系 ( $\beta$ -SiC) 和高温稳定的六方晶系 ( $\alpha$ -SiC)。 $\beta$ -SiC 是面心立方闪锌矿结构，Si 和 C 形成互相嵌套的面心立方结构，沿着立方体体对角线错开 1/4 的长度，Si 原子处在相邻的 4 个 C 原子构成的正四面体中。 $\alpha$ -SiC 为六方纤锌矿结构，

C 原子为六方堆积，Si 原子处在 C 原子构成的正四面体中。这种共价键四面体结构决定了 SiC 晶体有很高的稳定性，即使高温下也有很高的强度。 $\alpha$ -SiC 因其结构单元层的不同堆垛方式衍生出 2H、4H、6H、15R 等多晶型，其中工业上应用最广的是  $\alpha$ -SiC-6H 晶型， $\alpha$ -SiC-4H 单晶片则多用于功率半导体器件的衬底材料。制备碳化硅粉体时，在 2000°C 以下产物主要为  $\beta$  型，在 2200°C 以上产物主要为  $\alpha$  型，而且以 6H 晶型为主。15R 晶型在热力学上不太稳定，是  $\beta$ -SiC 向  $\alpha$ -SiC-6H 晶型转化时生成的中间相，高温下不存在<sup>[1]</sup>。

本文使用岛津 XRD 测试了市售的两种碳化硅粉末，进行了物相分析，并通过 Rietveld 精修<sup>[3]</sup>分析了其微观结构，这些信息对于优化碳化硅陶瓷材料的生产工艺和产品质量监控有着重要意义。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

### 1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: CuK $\alpha$ , $\lambda=0.15406$ nm
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: 20-125°	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: 0.02° / 1.2s	接收狭缝	: 0.3 mm

### 1.3 样品处理

样品研磨至无颗粒感，取适量放于铝制样品池，轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

## ■ 结果讨论

### 2.1 XRD 谱图

两个 SiC 样品的衍射谱图及物相鉴定结果分别见图 1、图 2；衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好，两个样品物相组成并不相同，主物相均为  $\alpha$ -SiC-6H，2# 样品是纯相，而 1# 样品中还含有三种杂质相，其中 Si 和石墨 C 推测是来自于未反应完全的原料，而  $\alpha$ -SiC-15R 是  $\beta$ -SiC 向  $\alpha$ -SiC-6H 转化时生成的中间相<sup>[1]</sup>，它的存在表明样品烧结反应温度较低，工艺上应该升高反应的温度。Si 的熔点 1414°C，远低于 SiC；高于此温度，游离 Si 的熔融使碳化硅的机械性能急剧下降<sup>[4]</sup>，要想提高 SiC 材料的使用温度，则必须要尽可能降低游离 Si 的含量。这也正是物相分析的意义所在。

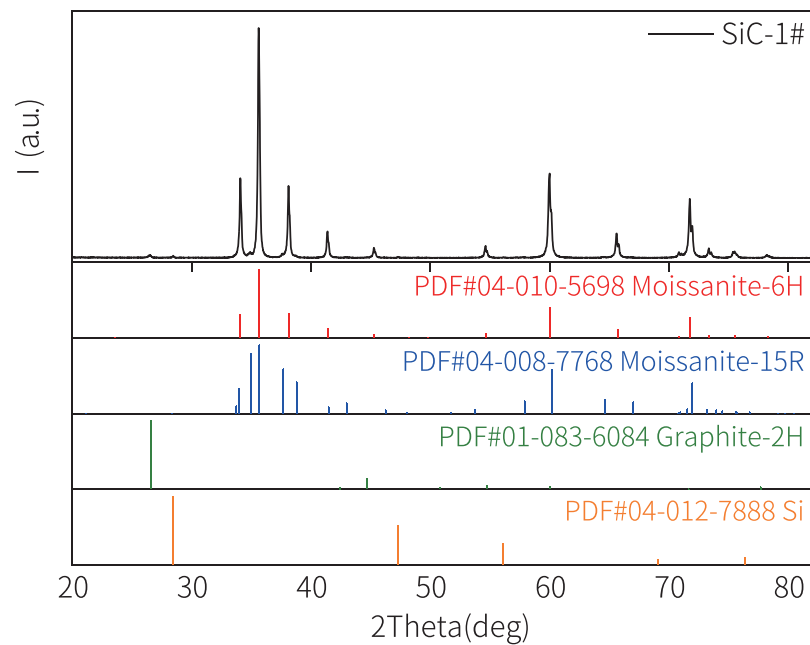


图 1 SiC-1# 的衍射谱图及物相鉴定结果

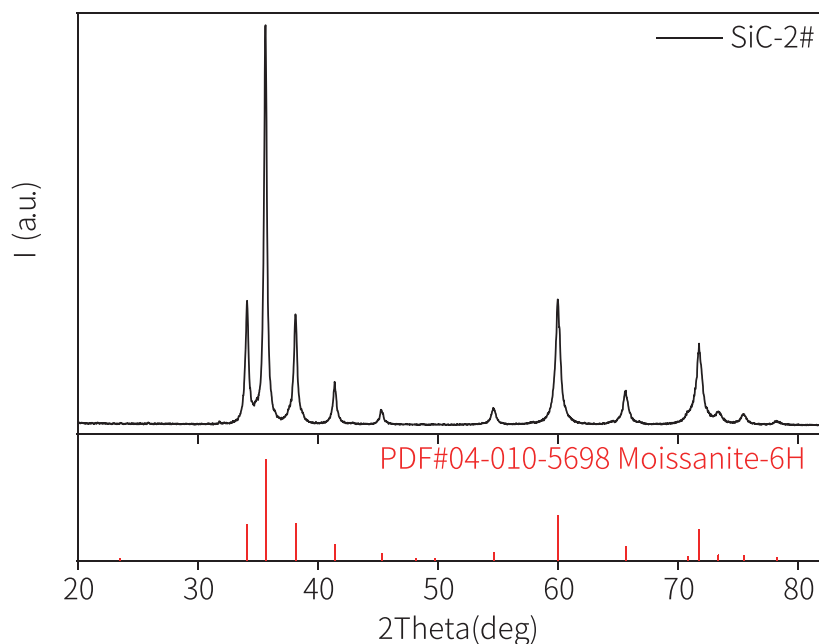


图 2 SiC-2# 的衍射谱图及物相鉴定结果

## 2.2 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 软件<sup>[5]</sup>对 SiC-2# 衍射谱图进行 Rietveld 精修, 依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数, 使得计算谱与实测谱基本重合。图 3 给出了 SiC-2# 样品的全谱拟合结果。整体拟合较好, 误差线较为平直,  $R_{wp}$  为 7.3%。

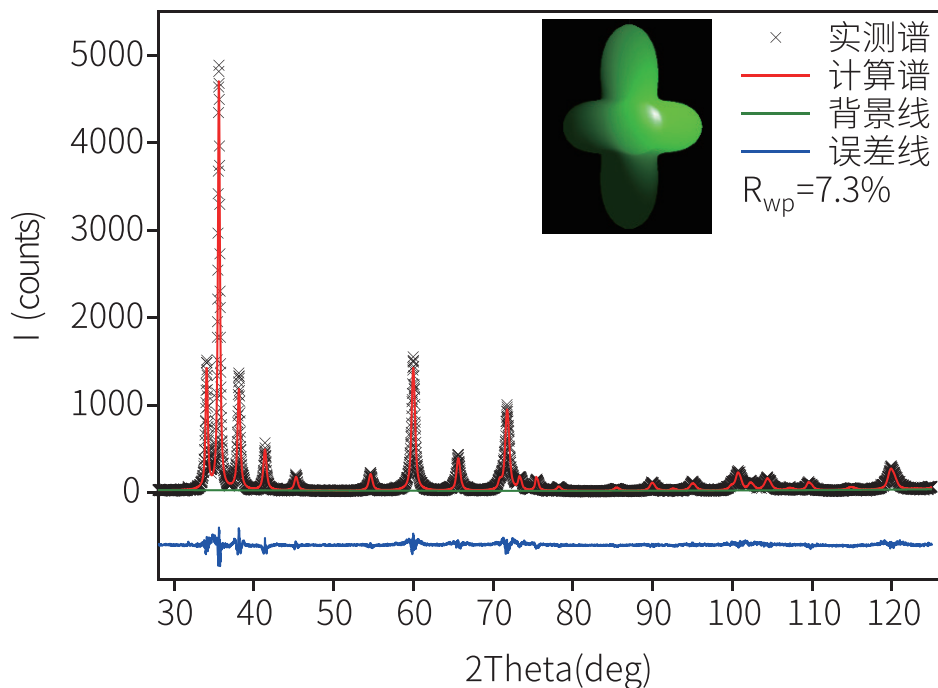


图 3 样品 SiC-2# 的 Rietveld 精修结果

精修完成后, 从 MAUD 软件可以直接读出晶胞参数和晶粒尺寸值, 见表 2。碳化硅材料晶粒尺寸严重影响烧结成的陶瓷的机械性能, 烧结温度越高, 时间越长, 晶粒尺寸越大<sup>[6]</sup>。当纳米 SiC 晶粒尺寸在 40 nm 左右时, SiC 陶瓷的强度达到最大, 大于或者小于这个临界值, 强度都会减小<sup>[7]</sup>。因此, 通过 Rietveld 精修给出碳化硅陶瓷材料的晶粒尺寸有着重要意义。

表 2 样品 SiC-2# 的 Rietveld 精修结果

物相	晶系	晶格常数 a (nm)	晶格常数 c (nm)	晶粒尺寸 (nm)
SiC-2#	六方	0.30828	1.51807	约 46

精修过程中发现, 碳化硅晶粒尺寸呈现各向异性, 晶粒模型见图 3 中绿色的模型。事实上, 图 2 的衍射谱图中, 不同角度衍射峰的半峰宽是不同的, 已经反映出了晶粒尺寸各向异性的特征, 这里 Rietveld 精修给出了更为直观的晶粒尺寸各向异性模型。

## ■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了两种市售的 SiC 陶瓷粉末, 对得到的衍射谱图进行了物相解析, 两个样品的主物相均为  $\alpha$ -SiC-6H, 其中样品 SiC-1# 还含有游离 Si 和  $\alpha$ -SiC-15R 相。通过 Rietveld 精修获得了晶粒尺寸。物相组成和晶粒尺寸严重影响烧结后陶瓷材料的机械性能, 这些信息对于优化碳化硅陶瓷材料的生产工艺和产品质量监控有着重要意义。

## ■ 参考文献

- [1] 李辰冉, 谢志鹏, 等. 国内外碳化硅陶瓷材料研究与应用进展 [J]. 硅酸盐通报, 2020,39(05):1353-1370;
- [2] 李缨, 黄凤萍, 梁振海. 碳化硅陶瓷的性能与应用 [J]. 陶瓷, 2007(05):36-41;
- [3] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. J Appl Crystallogr, 1969, 2(Pt 2);
- [4] Chakrabarti O P, et al. Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide [J]. Ceramics International, 1994, 20(5): 283-286;
- [5] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010;
- [6] 赵更一. 碳化硅陶瓷的制备和导热性能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2017;
- [7] Guicciardi S, et al. Nanoindentation characterization of SiC-based ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 1399-1404.

岛津应用云

