

Брантов С.К.

Функциональные композиты на основе углерода

НОБЕЛЬ ПРЕСС
издательство научной
литературы

Брантов С.К.

**Функциональные композиты
на основе углерода**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 62
ББК 30.6
Б87

Рецензенты:

Бородин Владимир Алексеевич, чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, директор
ФГУП ЭЗАН

Татарников Олег Вениаминович, доктор физ.-мат. наук, профессор МГТУ
им.Н.Э.Баумана

Брантов С.К.
Б87 **Функциональные композиты на основе углерода / Брантов С.К. – М.: Книга
по Требованию, 2013. – 142 с.**

ISBN 978-5-518-55424-5

Монография посвящена различным аспектам создания, исследования и применения функциональных композиционных материалов на основе углерода, кремния и карбида кремния. Функциональные композиты (Functional Composites) – это композиционные материалы, эксплуатационные характеристики которых, за исключением механических, не могут быть достигнуты для каждой из их составляющих, взятых по отдельности. Монография объединяет ряд результатов, полученных различными коллективами, при разработке композиционных материалов на основе углерода. Естественно, что в небольшой по объему книге невозможно полностью рассмотреть свойства всех материалов этого класса. Материалы, получаемые традиционными способами приготовления композитов, включающими предварительную подготовку армирующей компоненты, включение ее в состав матрицы, механическую и термическую обработки, остались за пределами рассмотрения.

ISBN 978-5-518-55424-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013
© Брантов С.К., 2013

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАСПЛАВЛЕННЫМ КРЕМНИЕМ	15
§ 1.1. Фундаментальные аспекты взаимодействия	15
§ 1.2. Контактное взаимодействие расплава кремния с углеволокнистыми материалами	21
1.2.1. Методика эксперимента	21
1.2.2. Экспериментальные результаты	24
ГЛАВА 2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОД И ИХ СВОЙСТВА	31
§ 2.1. Краткие сведения о материалах, имеющих отношение к теме работы	31
2.1.1. Графит	32
2.1.2. Пиролитический углерод	32
2.1.3. Углеволокнистые материалы	34
2.1.4. Термически расщепленный графит	36
2.1.5. Карбид кремния	37
2.1.6. Коллоидный графит	38
§ 2.2. Резистивный материал на основе силицированных углеволокон	39
2.2.1. Постановка задачи	39
2.2.2. Технология изготовления нагревателей	41
2.2.3. Структура и электрофизические свойства резистивного материала.	44
ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА	52
§ 3.1. Общие сведения о термически расщепленном графите и способах его получения	52
§ 3.2. Фольга на основе терморасщепленного графита	55

§ 3.3. Мобильная установка для получения графитового терморасщепленного сорбента	60
ГЛАВА 4. КОМПОЗИТЫ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОД ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	67
§ 4.1. О некоторых исторических аспектах создания солнечной энергетики	67
§ 4.2. Анализ существующих способов профилирования кремния	68
§ 4.3. Технологические основы способа двух формообразующих элементов	76
§ 4.4. Устойчивость процесса кристаллизации слоев кремния по способу ДФЭ	80
§ 4.5. Свойства слоев кремния на углеродной сетчатой ткани	86
§ 4.6. Свойства слоев кремния на углеродной фольге	92
ГЛАВА 5. САМОСВЯЗАННЫЙ СЛОЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ	98
§ 5.1. Карбид кремния и способы его получения	98
§ 5.2. Новый способ непрерывного выращивания слоя самосвязанных кристаллитов SiC	99
§ 5.3. Структурные и физические свойства нового композита	103
ГЛАВА 6. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД И НАНОАЛМАЗЫ	111
§ 6.1. Введение в проблему синтеза алмазов и нанокристаллического углерода	111
§ 6.2. Синтез нанокристаллического углерода путем пиролиза метана в электрическом поле	114
§ 6.3. Интенсификация процесса получения нанокристаллического углерода	122
§ 6.4. О возможности использования нанокристаллического углерода в медицинских целях	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	134

ПРЕДИСЛОВИЕ

Хорошо известно, что нетрадиционный подход к решению как простых, так и сложных проблем, часто приводит к замечательным результатам. Постараемся в очередной раз подтвердить этот тезис на примере монографии, представленной Вашему вниманию, читатель. Предположим, перед Вами стоит задача разработать технологию изготовления солнечных элементов на основе монокристаллического кремния. В чем состоит традиционный подход? Казалось бы очевидно, что Вы должны проводить кристаллизацию, максимально оберегая Ваш исходный, как правило, не очень чистый из-за необходимой дешевизны кремний от дальнейшего загрязнения. А как Вы отнесетесь к идее контакта этого расплавленного кремния с графитом? Вы считаете эту идею безумной? Вот здесь Вы, читатель неправы, и автор монографии наглядно это демонстрирует. Он выливает расплавленный кремний на графитовую ткань. Часть кремния пропитывает ткани, образуя карбид. Далее автор проводит направленную кристаллизацию остатков расплава кремния на полученной таким образом подложке карбида кремния и получает пластину кремния, пригодную для изготовления солнечного элемента с неплохими эксплуатационными характеристиками. Но этим фантазия автора не ограничивается. Если количество кремния достаточно лишь для пропитки поверхностного слоя графитовых волокон, получается композиционный материал, состоящий из графитовых волокон и карбида кремния. Вы можете перед пропиткой придать графитовой ткани замысловатую форму и после пропитки получить готовое изделие из композита. Такие изделия, изготовленные из карбида кремния по другой технологии, будут стоить значительно дороже. Таким образом, мы имеем две интересные технологии в результате реализации одной простой идеи. Но это лишь краткое описание

процедуры. Разумеется, ее промышленная реализация требует разработки соответствующего оборудования и автор упорно занимается всеми этими вопросами, несмотря на катаклизмы, сотрясающие нашу страну.

Судьба С.К.Брантова типична для талантливого советского ученого, выпускника ВУЗа 1970-х. В Институте физики твердого тела, одном из лучших институтов АН СССР, ровно 40 лет назад он начинал научную карьеру с разработки технологии выращивания кремниевых профилей для солнечных элементов. Работа развивалась хорошо. В частности, разработанная Брантовым модель распределения примесей приводится во всех монографиях и обзорах по росту профилированных кристаллов. Но этими вопросами занималось очень много исследователей в различных странах, а Брантова тянуло к реализации собственных оригинальных идей. Он чуть было не улетел в космос, занявшись проблемами выращивания кристаллов в условиях микрогравитации, но потом успешно приземлился, предложив нетривиальные технологии, о которых мы писали выше. В результате — публикация статьи в *Materials Letters* (1983) и научно-технологические разработки, которыми он занят до сих пор. На этом фоне защита кандидатской и докторской диссертаций прошли естественно и незаметно. Он не покидал страну в самые сложные времена, хотя его ученики успешно работают в Германии.

Теперь поговорим о монографии. Она написана ясно и просто, т.е. автор сам все это выстрадал и реализовал. Несомненно, что монография будет интересна как специалистам в области материаловедения, работающим с кремнием, графитом и карбидом кремния, так и специалистам во всех остальных передовых областях, заинтересованным в применении новых материалов.

Доктор физ.-мат. наук, профессор В.А.Татарченко

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные композиты (Functional Composites) — это композиционные материалы, эксплуатационные характеристики которых, за исключением механических, не могут быть достигнуты для каждой из их составляющих, взятых по отдельности [1-2].

Работа над обозначенной в заглавии монографии темой была вызвана потребностью объединить ряд результатов, полученных различными коллективами, при разработке композиционных материалов на основе углерода. Естественно, что в небольшой по объему книге невозможно полностью рассмотреть все материалы этого класса. Материалы, получаемые традиционными способами приготовления композитов, включающими предварительную подготовку армирующей компоненты, включение ее в состав матрицы, механическую и термическую обработки, остались за пределами рассмотрения. Все анализируемые здесь материалы объединяет то, что способы их получения располагаются на своеобразной границе между технологиями композитов и роста кристаллов. При этом механические свойства таких материалов не являлись предметом исследования. Более важными для автора были электрофизические, структурные и оптические их характеристики, а также перспективы их использования в самых разных областях.

Углерод и кремний занимают близкие позиции в подгруппе 4А Периодической системы элементов, что делает их химическое взаимодействие при нагреве неизбежным. В связи с этим, рассмотрение задач этой работы без учета роли кремния в структуре получаемых композитов не представляется возможным.

Углерод используется человечеством с древнейших времен. Использование угля в паровых машинах в XIX веке позволило

резко изменить облик цивилизации, что дает основание называть этот век веком углерода.

Кремний, второй по распространенности в природе после кислорода элемент, используется на протяжении всей истории развития человечества, начиная с изготовления каменных (обычно из обсидиана, кремня) орудий. Переработка соединений кремния началась за 3000 лет до н.э. (производство стекла в древнем Египте). В элементарном состоянии кремний в природе не встречается.

Элементарный кремний впервые был получен Ж.Гей-Люссаком и Л.Ж.Тенаром в 1811 г. Однако, его практическое применение как базового материала для изготовления полупроводниковых приборов началось почти на 150 лет позже.

Производство твердотельных приборов на основе кремния со второй половины XX века также привело к полному изменению техники, технологии и культуры цивилизации.

Соединение двух этих элементов SiC (карбид кремния) в заметных количествах в земной коре не встречается.

В 1890 г. Г.Муассаном в горах США были обнаружены небольшие кристаллы (предположительно метеоритного происхождения), идентифицированные как SiC. Позднее кристаллы SiC находили в кимберлитовых трубках ряда месторождений планеты.

Особое внимание следует уделить пионерской работе Э.Ачесона по синтезу SiC в лабораторных условиях. В 1890 г. Э.Ачесон проводил работы по электрическому освещению театра Ла Скала в Милане. Узнав об обнаружении Муассаном SiC, после возвращения в США в 1891 г. он, при технической поддержке Т.Эдисона, выполнил синтез кристаллов SiC (Порт-Гурон, Пенсильвания). В дальнейшем полученные результаты были положены в основу создания производства искусственных абразивных материалов, что дало мощный импульс к развитию машиностроения и сопутствующих ему отраслей.

Полупроводниковый карбид кремния имеет ряд существенных преимуществ перед кремнием. Приборы на основе SiC могут эксплуатироваться при более высокой температуре, имеют большее напряжение пробоя, низкие токи утечки, большую скорость переключения, меньшие габариты и значительную устойчивость к жесткому излучению.

Главным препятствием для их широкого использования является высокая стоимость. В настоящее время цена подложек монокристаллического SiC составляет в среднем 100 долларов США за 1 квадратный дюйм поверхности. В основном это связано с тем, что полученные по процессу Ачесона кристаллы SiC необходимо механически измельчить, разделить по фракциям, провести термохимическую очистку при 2200 °C с использованием хлора и фтора, вырастить монокристаллы SiC путем пересублимации очищенного порошка, а затем нарезать их на пластины и механически отполировать.

В работе рассматриваются новые подходы к проблеме получения функциональных композиционных материалов на основе системы C-Si, способных как снизить стоимость традиционных приборных структур, так и получить принципиально новые их свойства.

Есть определенные основания полагать, что развитие технологий получения приборов, конструкций и изделий на основе карбида кремния окажет существенное влияние на облик технической цивилизации текущего столетия.

Расширение круга проблем, стоящих перед современными электроникой, энергетикой, машиностроением, полупроводниковой металлургией, и их усложнение рожают новые задачи в области синтеза материалов с уникальными физико-химическими и электрическими свойствами. Композиционные материалы на основе углерода относятся к их числу.

Промышленность нуждается в недорогих резистивных нагревателях, способных работать на воздухе при температурах,

превышающих температуры эксплуатации хромоникелевых сплавов.

Изделия из материалов на основе силицированных углеродов могут эффективно заменить плиты, термopарные чехлы, трубы из силицированного графита, либо керамического SiC.

Достаточно перспективна разработка недорогих солнечных элементов со структурой: «слой кремния на подложке из углерода».

В данной монографии рассмотрена также возможность скоростного получения сэндвич-структуры «слой SiC на углеродной фольге», обладающей полупроводниковыми характеристиками. Подобный материал может использоваться для производства силовых диодов, светодиодов, а также как компонент радиопоглощающих покрытий, защитный слой капсул для длительного хранения радиоактивных отходов, и, разумеется, в качестве абразивного.

Рассмотрены также вопросы получения термически расщепленного графита (ТРГ), представляющего интерес для решения основных задач настоящей работы. ТРГ может использоваться как высокоэффективный гидрофобный сорбент для ликвидации последствий техногенных катастроф.

Повышенный интерес в последнее время вызывает получение нанокристаллического углерода путем термического разложения углеводородов на поверхности подложек кремния или никеля. Синтезируемые материалы являются композиционными и содержат нанокристаллы алмаза в кристаллической матрице углерода. Свойства такого углерода значительно отличаются от характеристик традиционного графита. Подходы к практическому использованию новых материалов этого класса только начинают вырабатываться. Определенные надежды связаны с возможностью их применения для направленного переноса лекарственных препаратов к патогенным клеткам жи-

вого организма. Результаты, полученные на модельных животных в ряде мировых научно-клинических центров (Австралия, Россия, США, Тайвань, Израиль), показывают, что этот материал способствует выздоровлению в ходе проведения послеоперационной терапии.

Необходимо обратить внимание на общую ситуацию, связанную с состоянием производства полупроводникового кремния в России. В период СССР (до 1991 г.) по данным, которые сейчас трудно подтвердить документами, вклад нашей страны в мировое производство кремния составлял более 12 %. В 2011–2012 г.г. годовое производство полупроводникового кремния в России снизилось до уровня 80 тонн, что не позволяет даже обозначить этот показатель на диаграмме. Технологические переделы, необходимые для полного цикла производства, были разделены между Россией и Украиной: После распада СССР Подольский химико-металлургический завод (ПХМЗ) лишился традиционных поставщиков поликремния, а Запорожский титано-магниевого комбинат (ЗТМК) — подтвержденного заказа на сырьевой кремний.

Очевидно, что восстановить столь бессмысленно утраченные позиции в этом производстве (тем более, с учетом стремительно развивающегося выпуска кремния в Китае) уже невозможно. Одной из задач автора является привлечение внимания к возможности приложить усилия к разработке отечественных технологий получения карбида кремния, не предусматривающих больших массовых расходов кремния. В работе предложен новый способ выращивания слоев самосвязанного SiC на углеродной подложке, характеризующийся удельным расходом кремния не более 0,9 г на 1 кв.дм.

Данная монография основана на работах, выполненных в Институте физики твердого тела РАН (АН СССР) в период с 1973 по 2013 г.г. Автор считает своим долгом выразить глубо-

кую благодарность своему научному руководителю профессору В.А.Татарченко (период с 1973 по 1988 г.г.) за привитые им навыки подхода к решению возникающих новых задач, а также научно-педагогическому коллективу Московского Института стали и сплавов (МИСиС) за обеспечение качественного образования в период 1967–1973 г.г.

Значительный вклад в проведение изложенных в монографии работ внесли коллеги автора по работе в Институте физики тела РАН: Б.М.Эпельбаум, К.Н.Филонов, Н.Н.Кузнецов, А.В.Баженов, В.С.Ефремов. а также в Институте проблем микроэлектроники и особо чистых веществ РАН: Е.Б.Якимов, О.В.Феклисова.

Монография построена следующим образом.

В первой главе рассмотрены физико-химические аспекты взаимодействия расплавленного кремния с углеродными материалами, что позволяет целенаправленно приблизиться к способам решения задач получения функциональных композитов на основе углерода и кремния. Главным результатом является впервые детально выполненное расчетно-экспериментальное исследование процесса получения функциональных композитов путем силицирования углеволокнистых материалов

Во второй главе приводятся сведения о свойствах основных материалов на основе углерода, используемых для создания функциональных композитов.

Основным практическим результатом главы 2 является разработка технологии получения крупногабаритных резистивных нагревателей на основе силицированной углеграфитовой ткани и подробное исследование электрофизических свойств полученного композита.

В третьей главе рассмотрены некоторые аспекты получения термически расщепленного графита и его функциональные характеристики. Отдельно и подробно описано использование

нагревателей на основе силицированной углеткани в качестве реакторов мобильных установок для получения графитового терморасщепленного сорбента в полевых условиях. Подобные установки были успешно испытаны в России и Украине в дочерних компаниях национальных корпораций РАО «Газпром» и ОАО «Нафтогаз».

Четвертая глава посвящена проблеме перекристаллизации исходного поликристаллического кремния в тонкий лист, пригодный для изготовления солнечных элементов. Слой кремния на углеродной подложке также является функциональным композитом. Рассмотрены известные подходы к решению этой проблемы. НИОКР в этом направлении проводятся в ряде стран в течение нескольких десятилетий, однако, единственно приемлемого для внедрения на практике способа до сих пор не найдено. Текущее падение интереса к этим разработкам связано с широким использованием литья кремния, проволоочной резки слитков, а также неизбежным китайским фактором (использование демпинговых цен при господдержке компаний правительством КНР приводит к катастрофическим последствиям для традиционных предприятий ряда стран). Однако, многолетний опыт работы в этой области убедительно показывает, что по завершении выработки внутреннего потенциального ресурса лидирующих в настоящее время технологий не исключен возврат к процессам, понижающим удельный расход сырья.

В пятой главе рассмотрен новый способ непрерывного выращивания слоев самосвязанных кристаллитов карбида кремния на подложке из углеродной фольги. В результате химической инфильтрации кремния из паровой фазы скорость роста кристаллитов SiC достигает 1,5 мм/сек. Получаемый материал обладает полупроводниковыми свойствами и может рассматриваться в качестве подложки для изготовления силовых

диодов, транзисторов, светодиодов, а также как радиопоглощающий.

Шестая глава посвящена получению нанокристаллического углерода при пиролизе метана на подложках кремния в электрическом поле. Структурно этот материал представляет композит углерода, в тетрагональной матрице которого содержатся нанокластеры кубической структуры. Материал имеет некоторые признаки полупроводника и может рассматриваться для применений как в электронике (для изготовления активных компонентов приборов), так и в медицине (для направленного переноса лекарственных препаратов непосредственно к больным клеткам организма и как высокоэффективный энтеросорбент).

Монография представляет собой единое целое, поэтому чтение глав по отдельности затруднительно.

Нумерация формул и рисунков приведена по главам. Список литературы общий для всей монографии.

ГЛАВА 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАСПЛАВЛЕННЫМ КРЕМНИЕМ

§ 1.1. Фундаментальные аспекты взаимодействия

Диаграмма состояния системы углерод-кремний [3] приведена на рис. 1.1.

Жидкая фаза имеет протяженную область концентраций и соединение SiC образуется по перитектической реакции при температуре $2545 \pm 40^\circ\text{C}$, в жидкости, принимающей участие в реакции, содержится 27 ат. % углерода. Температура эвтектики (Si) + SiC составляет $1404 \pm 5^\circ\text{C}$, состав эвтектической точки отвечает концентрации углерода 0,75 ат. %.

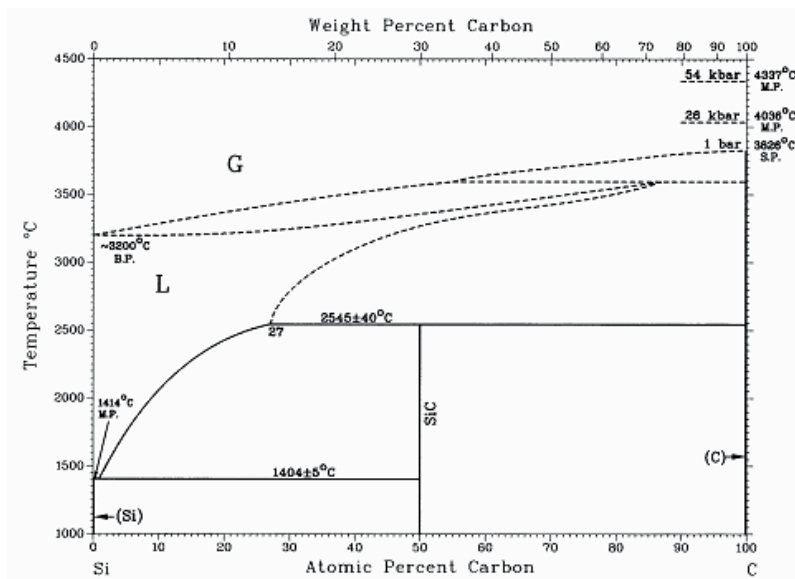


Рис.1.1. Диаграмма состояния углерод — кремний.

Универсальной характеристикой процесса взаимодействия углеграфитовых материалов (УГМ) различных типов с расплавом кремния является лишь контролируемая диффузией кинетика роста «внутреннего» карбидного слоя, к тому же лишь при достаточной чистоте исходных материалов. Как показано в работе [4], легирование кремния на уровне 10^{-2} масс. % уже приводит к заметному изменению кинетики процесса карбидообразования. Загрязнение выращиваемых из расплава кристаллов кремния углеродом исследовалось в работах [5–7]. Для объяснения причин появления включений SiC в профилированных кристаллах кремния привлекаются почти исключительно представления о прямом взаимодействии графита с расплавом.

В условиях выращивания объемных кристаллов кремния при отсутствии контакта расплава с графитом загрязнение объясняют газотранспортным переносом углерода с графитовых элементов тепловой зоны в расплав [8–10]. Очевидно, что подобный перенос должен иметь место и при выращивании профилированных кристаллов кремния.

Давление СО, находящейся в равновесии с расплавом кремния, насыщенным кислородом и углеродом, измерено авторами работы [11]. В диапазоне температур 1683–1800 К эта величина изменяется по следующей зависимости:

$P_{CO} = \exp [- 54900/T + 24,7]$ атм. При взаимодействии УГМ с расплавом кремния на границе раздела объемов фаз формируется карбидная прослойка, к тому же пористые УГМ пропитываются на глубину, зависящую от диаметра преобладающих пор и времени контакта t . Расчет кинетики пропитки графитов осложнен химическим взаимодействием между углеродом и расплавом, поэтому хорошо известные [12] зависимости пригодны лишь для крупнопористых (диаметр пор > 100 мкм) материалов. Для них скорость пропитки составляет 10–15 см/сек. Данные по пропитке плотных графитов и углеволокнистых

материалов (УВМ) могут быть получены только экспериментальным путем.

В опытах с графитами с пористостью 12–25 % [13] глубина пропитки во временном интервале 0–50 сек изменялась пропорционально $t_{1/2}$, а в интервале 50–180 сек — $t_{1/4}$, на основании чего процесс массопереноса разделен авторами на две стадии: вязкое течение жидкого кремния по порам графита с энергией активации 11,5–14,2 ккал/моль и поверхностную диффузию кремния по стенкам пор с энергией активации 45–53 ккал/моль.

Общепризнано, что рост слоя карбида кремния на поверхности УГМ контролируется диффузией, так как в большинстве экспериментов наблюдается кинетическая зависимость $x \sim \tau^{1/2}$, где x — толщина карбидного слоя. При этом часть авторов [12,14] предполагает, что образование SiC происходит на границе SiC-Si(L) и определяется диффузией углерода сквозь слой SiC, а в работах [15–16] утверждается, что реакция идет на границе SiC-УГМ и, соответственно, зависит от коэффициента диффузии кремния в SiC. Интересно, что основанием для обеих точек зрения является одно и то же утверждение о большей величине коэффициента диффузии кремния в SiC по сравнению с углеродом. Так, в работе [17] методом радиоактивных изотопов было определено, что DSi приблизительно на полтора порядка превышает DC в интервале температур 1900–2017 °С. Принципиальное различие возникает, когда в качестве определяющей стадии процесса в целом называют то более медленную диффузию углерода [14], то быструю, — кремния [15].

Следует заметить, что понятие о наиболее медленной стадии подобного гетерогенного твердофазного процесса, как о лимитирующей, в общем случае неверно, поскольку неизвестен достоверно механизм (стадийность) процесса. Многочисленные примеры этого содержатся в работах по физической химии поверхностей раздела в композиционных материалах [18].

Значения коэффициента пропорциональности в зависимости толщины слоя x от $\tau^{1/2}$, отождествляемого в большинстве работ с DC, существенно различаются как в отдельных работах, так и в пределах одной серии опытов при использовании тиглей из кварца. Коэффициент диффузии углерода, рассчитанный из экспериментов по кинетике силицирования графитов [19], на 3 порядка выше измеренного в [17]. Как утверждают сами авторы [19], их результаты применительно к расчету времени полного превращения графита в карбид кремния дают заведомо заниженные значения.

Причина этого несоответствия состоит, по-видимому, в некорректной постановке экспериментов, приводящей к образованию неравномерных слоев SiC на поверхности УГМ. В [6] отмечено, что слой SiC, полученный на поверхности графита, состоит из двух различающихся областей: более плотной, прилегающей к поверхности графита, и наружной, образованной сравнительно мелкими кристаллитами.

Аналогичное наблюдение было сделано в работе [20]. Наружная часть карбидного слоя может образовываться в результате переноса углерода конвективными потоками расплава в тигле (поскольку растворимость углерода в расплаве кремния сильно зависит от температуры, на относительно «холодных» местах образца УГМ будет дополнительно формироваться SiC), либо газотранспортного переноса углерода в виде монооксида [20]. В силу этих обстоятельств большое значение имеет методика приведения образца УГМ в контакт с расплавом и выбор места для измерения толщины слоя с учетом гидродинамических условий в расплаве и газодинамических — в используемой печи. Фактически для изучения кинетики карбидообразования применяется та же методика, что и для целенаправленного выращивания монокристаллов SiC из раствора углерода в расплаве кремния за счет переноса углерода расплавом с более нагрее-

тых стенок тигля на менее нагретый графитовый стержень [21] или в область мениска расплава на внутренней поверхности тигля [4]. При отсутствии достаточной информации о методике эксперимента сопоставление результатов цитированных работ практически невозможно.

Универсальной характеристикой процесса взаимодействия УГМ различных типов является лишь контролируемая диффузией кинетика роста «внутреннего» карбидного слоя, к тому же лишь при достаточной чистоте исходных материалов. Как показано в [4], легирование кремния на уровне 10^{-2} масс. % уже приводит к заметному изменению карбидообразования. К сожалению, при практическом использовании УГМ в контакте с расплавом кремния процессы переноса углерода в еще большей степени, чем показано выше, маскируют фундаментальное явление прямого взаимодействия углерода с расплавом. Поэтому каждый отдельный случай применения УГМ при выращивании профилированных кристаллов кремния требует индивидуального рассмотрения с учетом всех конкретных особенностей. Обобщенный подход здесь недостаточен.

Загрязнение выращиваемых кристаллов кремния углеродом обсуждается во многих работах [5-7]. Для объяснения появления в профилированных кристаллов включений SiC привлекаются почти исключительно представления о прямом взаимодействии графита с расплавом, изложенные выше. Влияние включений на электрофизические характеристики профилированного кремния подробно изучено в [22-23].

В условиях получения объемных кристаллов кремния, когда нет контакта расплава с графитом, загрязнение объясняют газотранспортным переносом углерода с графитовых деталей тепловой зоны в расплав [9,10,24]. Очевидно, что подобный перенос должен иметь место и при выращивании профилированных кристаллов, причем для тонкостенных профилей

это явление может быть даже более существенным. Так, в [7] уменьшение расхода инертного газа при выращивании кремниевой ленты приводило к уменьшению количества включений и увеличению их размера.

Столь подробный анализ причин возникновения кристаллов SiC при контакте расплава кремния с углеродом выполнен, в частности, для лучшего понимания нового способа их выращивания, описанного в Главе 5.

§ 1.2. Контактное взаимодействие расплава кремния с углеволокнистыми материалами

Изучение взаимодействия углеродных волокнистых материалов с расплавом кремния имеет целью установить возможность прогнозирования состава и свойств получаемых композиционных материалов.

1.2.1. Методика эксперимента

Использовались УВМ из гидратцеллюлозного сырья: материалы на основе текстильной нити (I группа) и вискозного корда (II группа), в различной степени модифицированные пироуглеродом (рис. 1.2).

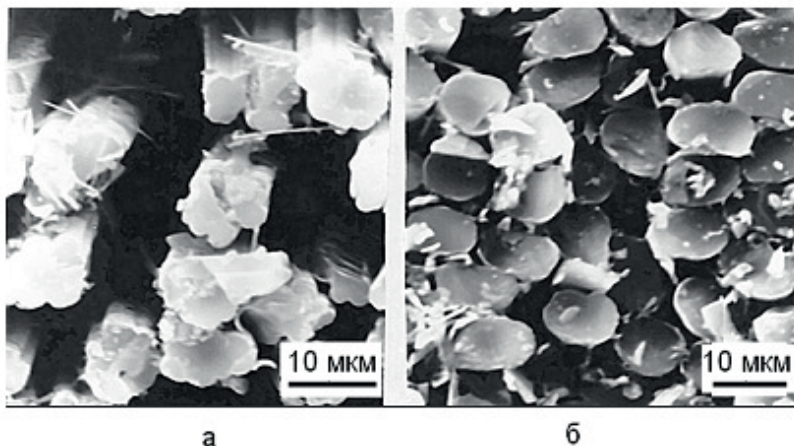


Рис.1.2. Микрофотографии двух основных типов углеволокон, использовавшихся в настоящей работе:

- а) — материал на основе текстильной нити, волокна имеют звездообразное поперечное сечение с эффективным радиусом 4 мкм;
- б) — материал на основе вискозного корда, сечение волокон близко к кругу с радиусом 5 мкм.

Перечисленные в подписи к рис. 1.2 типы УВМ были использованы для получения кремний-углеродного композита, причем для обеспечения различных времен контакта расплава с углеволокнами в диапазоне 2–15 мин при вытягивании с постоянной скоростью, обеспечивающей прохождение лентой УВМ зоны расплава за 2 мин, с интервалом в 10 см производилась остановка на заданное время. Затем исследовались участки, находившиеся во время остановки в контакте с расплавом. Схема эксперимента показана на рис. 2.2. Исходная лента УВМ, равномерно намотанная на подающий барабан 1, протягивалась со скоростью $V = 1,5$ см/мин через зону нагрева при помощи механизма лентопротяжки 6. Расплав кремния 3, перегретый выше температуры плавления, подавался из цилиндрического графитового тигля, уплотненного пироуглеродом, при помощи графитового капиллярного питателя. Один конец питателя погружался в тигель, а второй приводился в контакт с подложкой. Длина зоны расплава B не превышала 30 мм, ее протяженность определялась уровнем жидкого кремния в тигле, который контролировался визуально с точностью 2–3 мм. Эксперимент проводился в протоке аргона при атмосферном давлении. Температура расплава в тигле не превышала 1550 °С. Для точности определения времени контакта жидкого кремния с подложкой, последняя снабжалась реперными метками на стадии подготовки эксперимента.

Плотность образцов композита определялась путем гидростатического взвешивания в воде, плотность исходных УВМ — взвешиванием в этаноле.

Содержание свободного углерода в композите измерялось по потере веса измельченных образцов, прокаливаемых на воздухе до достижения постоянного веса. Температура прокаливания 1240 К определена на основе термогравиметрического анализа, как температура, при которой выгорание угле-

рода полностью завершается, а заметного окисления кремния не происходит. Исследование структуры образцов и измерение толщины слоев SiC, образующихся на поверхности углеволокон, проводилось по электронным и оптическим микрофотографиям поперечных шлифов.

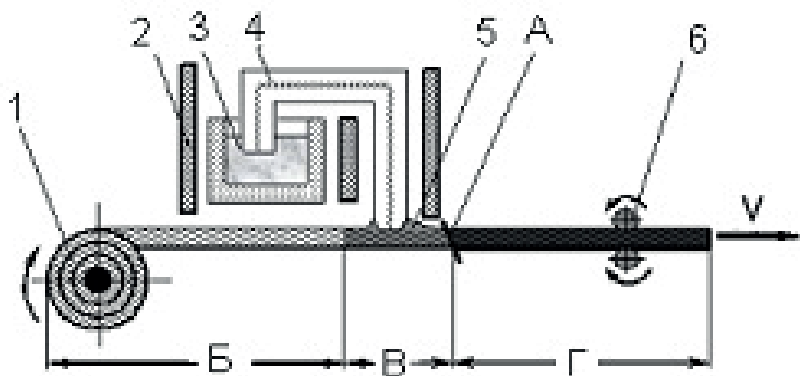


Рис.1.3. Схема эксперимента по изучению контактного взаимодействия расплавленного кремния с УВМ.

1 — барабан с лентой из УВМ, 2 — нагреватель, 3 — расплав кремния, 4 — питатель, 5 — мениск расплава, 6 — лентопотягивающий механизм, А — положение фронта кристаллизации, Б — «сухой» участок, В — зона расплава, Г — композит Si—C—SiC, V — линейная скорость перемещения ленты.

Исследованы образцы композитов, полученных на основе следующих УВМ: I группа: — текстильная нить карбонизированная при 400 °С без покрытия пироуглеродом, текстильная нить, графитированная при 2200 °С, 10 масс. % пироуглерода. II группа — вязкозный корд, карбонизированный при 900 °С, 8 масс. % пироуглерода, тот же корд, но с 25 масс. % пироуглерода, тот же корд, но с 40 масс. % пироуглерода.

1.2.2. Экспериментальные результаты

Установлено, что количество кремния, расходуемого на формирование кремний-углеродного композита, зависит от типа исходного УВМ и с точностью 5–10 % остается одинаковым, независимо от времени контакта с расплавом.

Рассмотрим кинетику силицирования единичного углеродного волокна в расплаве кремния (рис. 1.4).

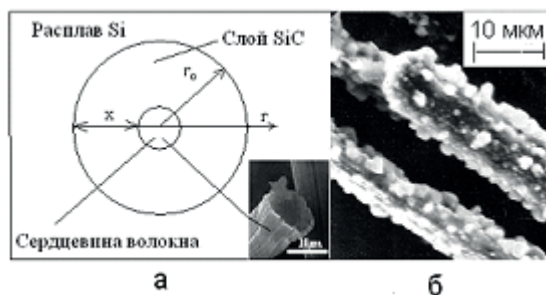


Рис.1.4. Схема к расчету кинетики силицирования единичного углеродного волокна в расплаве кремния (а) и внешний вид углеволокон после химического удаления кремния (характерный размер диаметра волокна 8–10 мкм) (б). Степень силицирования углеволокон $X=0,6$.

Скорость роста слоя SiC на поверхности идеального единичного углеволокна круглого сечения описывается уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = -\beta \frac{dC}{dr}, \text{ где } \beta = \left(\frac{V_{SiC}}{V_C} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot D_{Si}, \quad (1.1)$$

x — толщина растущего слоя SiC, C — концентрация кремния в SiC, V_{SiC} и V_C — молярные объемы карбида кремния и углерода соответственно, D_{Si} — коэффициент диффузии

кремния в SiC. Для практических вычислений использовалось значение

$$D_{Si} = 3 \cdot 10 \text{ см}^2/\text{сек} [17].$$

В цилиндрической геометрии

$$\frac{dC}{dr} = \frac{A}{r}, \text{ где } C = A \ln r + B. \quad (1.2)$$

Постоянные A и B определяются из граничных условий:

$$C_{r=r_0} = 1, \quad (1.3)$$

$$C_{r_0-x} = 0 \quad (1.4)$$

В условии (1.4) мы пренебрегаем увеличением диаметра волокна при его силицировании, т.к. в противном случае необходимо рассматривать задачу типа Стефана, что в нашем случае при $\frac{V_{SiC}}{V_c} = 1.26$ является неоправданным усложнением.

Из решения поставленной задачи следует:

$$\frac{dC}{dr} = \frac{\ln\left(1 - \frac{x}{r_0}\right)}{r_0 - x}. \quad (1.5)$$

Подставляя (1.5) в (1.1) и интегрируя полученное выражение в пределах от 0 до x, получаем:

$$\tau(x) = \frac{r_0^2}{4\beta} - \frac{(r_0 - x)^2 \cdot \left(1 + 2 \ln \frac{r_0}{r_0 - x}\right)}{4\beta}. \quad (1.6)$$

Введем степень силицирования единичного углеволокна выражением:

$$X = \frac{r_0^2 - (r_0 - x)^2}{r_0^2}. \quad (1.7)$$

После этого уравнение (6) может быть приведено к виду:

$$\tau(X) = \tau(r_0) \cdot \left(1 - (1 - X) \cdot \left(1 - 2 \ln \sqrt{1 - X}\right)\right), \quad (1.8)$$

где

$$\tau(r_0) = \frac{r_0^2}{4\beta}$$

есть время полного превращения цилиндрического углеволокна в карбид кремния.

Уравнение (1.8) практически идеально описывает кинетику силицирования углеволокна материала на основе текстильной нити (рис. 1.5, кривая 2).

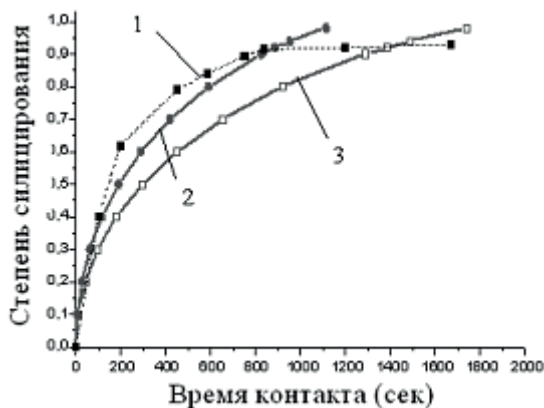


Рис.1.5. Рассчитанные по уравнению (1.8) зависимости степени силицирования углеволокна X от времени контакта с расплавом t .

Кривая 2 — волокна диаметром 8 мкм, кривая 3—10 мкм. Штриховой линией 1 показана экспериментальная зависимость для УВМ на основе графитированной текстильной нити с содержанием пироуглерода 8 масс. %.

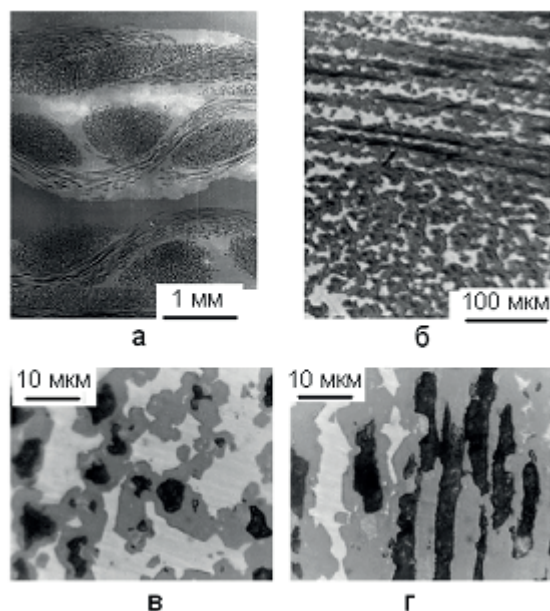


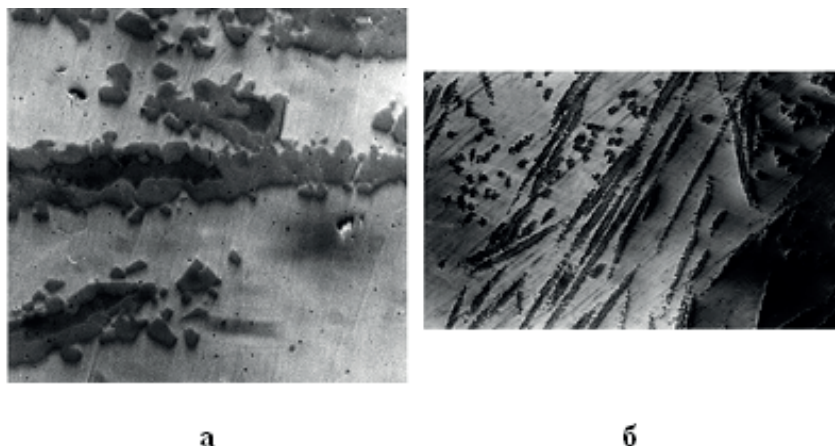
Рис.1.6. Микрофотографии структуры силицированных УВМ на основе вязкого корда с содержанием пироуглерода 10 масс. %.

а — оптический микроскоп (характер контраста черное — углерод, светлосерое — карбид кремния, темносерое — кремний); б,в,г — электронный микроскоп (характер контраста черное — углерод, светлосерое — кремний, темносерое — карбид кремния).

В связи с особенностями применения разработанных материалов была определена их прочность на изгиб в интервале температур от 700 до 1270 °С [25]. Полученные данные приведены на рис. 1.8. Фазовый состав материала на основе углеродной ткани ТМП-5: SiC — 12 масс. %, Si — 85 масс. %, С — 3 масс. %.

Можно видеть, что прочность материалов этого класса не является удовлетворительной для их использования в традиционных областях применения жаропрочных композитов. Пластичность кремниевой составляющей при нагреве выше

1200 °С ограничивает область их применения. Плиты из силицированного ТРГ прошли успешные испытания в качестве опорных при обжиге изделий из фарфора.



*Рис.1.7. Микроструктура композиционного материала на основе силицированного углеволокна НТМ-200
а — продольный шлиф, б — вид необработанной поверхности.*

Проведенные исследования показывают, что электрофизические свойства рассматриваемого материала в значительной степени зависят от перколяционных факторов, в первую очередь от числа слоев углеграфитовой ткани в образце, его размеров и ориентации. Так, в области каждой из нитей исходной углеткани преобладают SiC и остатки углеродной фазы (рис. 1.9). В промежутках между нитями структура формируется свободным кремнием. Возникает возможность получения пористого кремния с высокоразвитой системой внутренних каналов путем окисления графитовых «сердечников» в волокнах, ограненных SiC. Окисление проводилось на воздухе при температуре 850 °С в течение 10 суток.

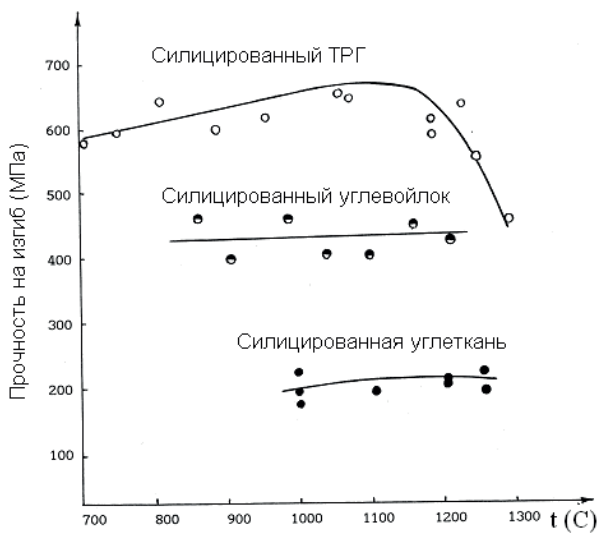


Рис.1.8. Температурная зависимость прочности на изгиб композиционных материалов на основе силицированных ТРГ, углеволокна НТМ-200 и углеткани ТМП-5.

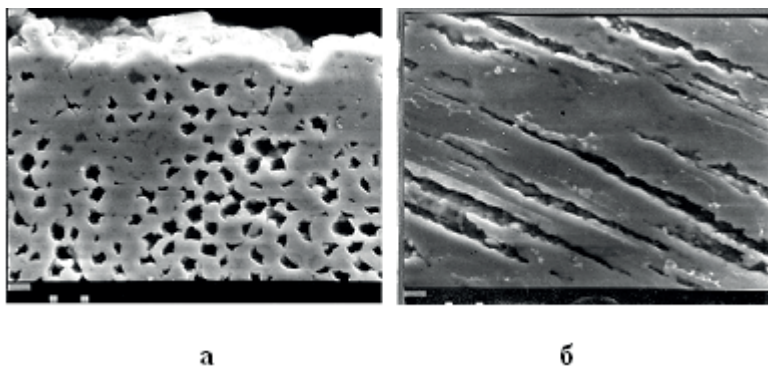


Рис. 1.9. Микроструктура пористого кремния после окисления свободного графита
а — поперечное, б — продольное сечения.

Микроструктура полученного материала иллюстрируется также микрофотографией рис. 1.10, на которой приведен вид пустотелого карбидокремниевое волокна. Кремниевая фаза предварительно была удалена травлением в смеси HF/HNO_3 .

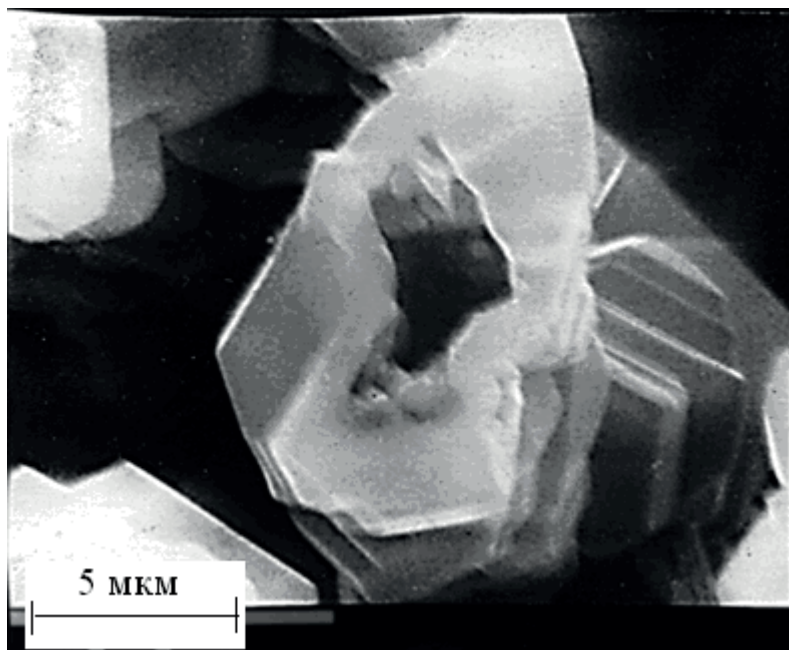


Рис.1.10. Микрофотография пустотелого карбидокремниевое волокна (углеродная фаза удалена окислением на воздухе).

ГЛАВА 2

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОД И ИХ СВОЙСТВА

§ 2.1. Краткие сведения о материалах, имеющих отношение к теме работы

Углеродистые материалы (УГМ) можно подразделить на естественные и искусственные. В природе графит встречается в виде двух кристаллических (алмаз и графит) и в виде аморфных модификаций (каменный уголь, нефтяные битумы). К искусственным УГМ следует отнести прессованный графит, пирографит, пироуглерод, углеродные волокнистые материалы (УВМ), термически расщепленный графит (ТРГ), аморфный углерод, коллоидный графит и углеродные нанотрубки.

Графит является ярким представителем материалов с уникальными физико-химическими и механическими свойствами, противоречивость которых проявляется в различных условиях: с одной стороны, он легко окисляется при повышении температуры, с другой — является одним из наиболее инертных веществ в кислотах; сравнительно хрупкий при низких температурах, он повышает свою прочность при высоких. Уникальны его свойства по теплопроводности, которые позволяют использовать графит как изолятор, так и проводник тепла (его теплопроводность близка к теплопроводности меди, а теплопроводность нанокристаллического углерода ее многократно превышает).

Анизотропия свойств графитовых материалов, особенно таких как пиролитический графит, ТРГ, углеродные волокна, обеспечивает потребителю широкие возможности их использования: например один и тот же материал может быть использован как проводник, так и изолятор. То же относится и к его фрикционным свойствам.

2.1.1. Графит

В технике высоких температур графит нашел широкое признание как одно из наиболее термостойких веществ. Он используется в машиностроении, авиации, космической и ракетной технике, химической промышленности, ядерной технике и других областях.

Теоретическая плотность монокристалла графита составляет $2,265 \text{ г/см}^3$. В реальных графитах встречаются следующие дефекты кристаллической структуры [26]: дефекты упаковки слоев, винтовые и краевые дислокации, двойники, вакансии, химические дефекты внедрения, наличие пористости и структурной анизотропии. Все эти дефекты оказывают существенное влияние на процесс получения расширенного графита, — исходного материала для получения ТРГ.

Использование различного сырья в производстве искусственного графита приводит к формированию различных механических свойств. Так, при 1600°C графит превосходит по прочности большинство известных высокотемпературных материалов, за исключением некоторых карбидов. Прочность графита превышает прочность молибдена и тантала уже при 1400°C [27].

2.1.2. Пиролитический углерод

В последние годы все большее внимание в промышленности уделяется пиролитическому углероду. Пиролитический углерод (ПУ) — продукт разложения углеродсодержащих соединений на горячих поверхностях, — получается методом осаждения из нагретых и разлагающихся газов и паров (CVD — chemical vapor deposition). Он относится к классу материалов, различающихся структурой и свойствами и объединенных

только принципом получения из парогазовой фазы. Характерной особенностью ПУ, которая отличает его от большинства жаропрочных материалов, является повышение прочности с увеличением температуры, что относится к его преимуществам при работе выше 1600 °С [28].

Согласно А.С. Фиалкову [29], различают так называемый низкотемпературный ПУ и высокотемпературный ПУ, называемый также пирографитом. Получение пленок пиролизом органических веществ на нагретой поверхности обычно осуществляется в двух температурных интервалах: 600–1400 °С и 1800–2300 °С. Как показано различными исследователями, в этих интервалах наблюдается максимальная плотность осадка. Материал, получаемый при низких температурах, называется низкотемпературным пироуглеродом, при высоких, — пирографитом.

Пирографит заметно отличается от обычного графита: высокая, почти теоретическая плотность поверхностных слоев графита, приводит к повышению эрозионной стойкости, а также устойчивости к окислению, высокая степень упорядоченности слоев решетки пирографита создает резко выраженную анизотропию свойств: например, теплопроводность вдоль слоя в почти в 100 раз выше, чем в перпендикулярном направлении. Близкий фактор анизотропии тепло- и электро-проводности наблюдается и в слоях углеродной фольги на основе ТРГ (см. таблицу 3.2).

При проведении низкотемпературного пиролиза углеводородов на пористых подложках пироуглерод осаждается внутри пор, что приводит к большему уплотнению поверхностного слоя. Объемное уплотнение пироуглеродом позволяет, помимо значительного увеличения плотности УГМ, добиваться существенного повышения их прочности, снижения угара при высоких температурах, снижения газопроницаемости по гелию

до 10–12 см²/сек, увеличения теплоемкости и термостойкости, в том числе для композитов системы углерод-углерод [29].

В работах [28–33] приведены обширные данные по технологии получения пироуглерода и пирографита.

2.1.3. Углеволокнистые материалы

Следующий вид УГМ, представляющий интерес для наших целей, — материалы на основе углеродных волокон (УВМ). Это различные тканые, плетеные, сформованные изделия — нити, жгуты, шнуры, ленты, ткани, мягкие и жесткие войлоки (плиты), пряжа, вата — продукты пиролиза полимерных волокон и волокнистых материалов и их последующей высокотемпературной обработки. Углеродные волокна обладают комплексом ценных, а по ряду показателей, уникальных механических и физико-химических свойств. Углеродным волокнам присущи высокая теплостойкость, низкие коэффициенты трения и термического расширения, высокая стойкость к атмосферным воздействиям и химическим реагентам, различные электрофизические свойства (от полупроводников до проводников). Они имеют сильно развитую поверхность (1000–2000 м²/г) [34]. Углеродные волокна имеют высокие значения удельных механических характеристик. Углеродные волокна делятся на термостабилизированные (температура термообработки 400–450 °С), карбонизованные (температура термообработки 600–1450 °С) и графитизированные (температура термообработки до 3000 °С) [29,35]. Существует два типа исходных материалов для углеродных волокон: химические волокна — вискозные (гидратцеллюлозные), полиакрилонитрильные и углеродные пеки.

Углеродные волокна имеют фибриллярное строение. Характерный элемент структуры — закрытые поры, которые могут

занимать до 33 % объема волокна. Поры имеют иглоподобную форму, ориентированы они вдоль оси волокна, их средняя длина составляет 10 нм [36-37]. Увеличение числа пор снижает прочность волокна при растяжении. Структура углеродного волокна показана на рис. 2.1 [34].

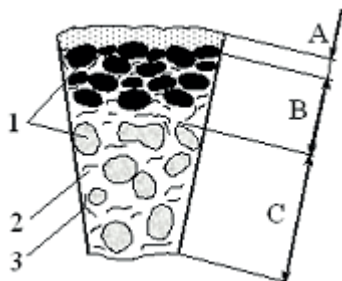


Рис.2.1. Схема строения углеродного волокна.

1 — фибриллы — ленты из пачек искривленных углеродных слоев (микрофибрилл), имеющие на определенном отрезке предпочтительную ориентацию и переходящие из одной в другую; 2 — аморфный углерод; 3 — слабоупорядоченный углерод; А — поверхностный слой; В — высокоориентированная оболочка (слои фибрилл в поперечном сечении волокна в зависимости от структуры исходного волокна могут располагаться в виде лучей, исходящих из центра или иметь концентрическое строение); С — слабоориентированная сердцевина.

Углеволокнам присущи следующие виды дефектов [38–40] :

- разориентация пачек углеродных лент внутри фибрилл;
- пустоты (поры), размером от 10 нм, возникновение которых связано с коагуляционными процессами при формировании волокна;

- органические и неорганические включения, наследуемые от исходного волокна;

- межкристаллитные трещины Гриффитса;

- вакансионные петли (дырки) в лентах углеродных атомов;

- дислокации, выходящие на поверхность волокна;
- дефекты, связанные с переокислением волокна.

Общий недостаток углеродных волокон: низкая стойкость против истирания и относительно низкая температура окисления. В связи с этим их целесообразно покрывать тонкими защитными пленками тугоплавких металлов, карбидов, нитридов или боридов.

2.1.4. Термически расщепленный графит

В связи с рассматриваемыми здесь проблемами особый интерес представляет новый вид материала на основе натурального чешуйчатого графита — термически расщепленный графит (ТРГ). Необходимо заметить, что принятый здесь термин отличается от более строгого, используемого в англоязычной литературе: Exfoliated Graphite (EG) [41]. Однако, мы будем в дальнейшем придерживаться устоявшейся в отечественной литературе терминологии. Технологические аспекты получения ТРГ рассмотрены в Главе 3.

ТРГ получают путем кислотной обработки, сушки и скоростного нагрева порошка графита. При этом происходит «взламывание» графита по плоскостям спайности (рис. 3.1) и увеличение удельного объема в 2000–3000 раз. Затем путем прессования можно получить заготовки различной конфигурации, плотность материала которых варьируется в пределах 0,1–1,8 г/см³, а путем прокатки, — фольгу толщиной 50–500 мкм (подробные характеристики см. в таблицах 3.1–3.2). ТРГ является чрезвычайно интересным объектом для изучения закономерностей силицирования вследствие высокой степени дисперсности материала, состоящего из вытянутых частиц поперечным сечением 1–2 мкм. При контакте с расплавом процесс силицирования ТРГ идет в две стадии: практически мгновенно

венное превращение графита в SiC, протекающее со значительным выделением тепла, и заполнение образовавшегося каркаса расплавом со скоростью нескольких сантиметров в минуту. Первая стадия является процессом типа СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). В этот период силицируемый образец не разрушается, хотя карбидокремниевый каркас непрочен. Если исходный ТРГ имеет плотность менее $0,3 \text{ г/см}^3$, то на второй стадии возможно сильное изменение его формы. В образцах с плотностью исходного материала от $0,3$ до $0,9 \text{ г/см}^3$ образуется двухфазная структура, при больших плотностях возможны включения непрореагировавшего графита. Частым дефектом кремний-углеродных материалов на основе ТРГ являются поры размером $0,1\text{--}1 \text{ мм}$, причиной образования которых является примесь SiO_2 в исходном сырье, восстанавливаемая расплавом до газообразной SiO . В образцах на основе ТРГ высокой чистоты пор практически не наблюдается.

2.1.5. Карбид кремния

Карбид кремния (SiC) — материал, обладающий широким комплексом полезных свойств: электронных, электротехнических, прочностных. SiC химически инертен, обладает высокой жаростойкостью.

Карбид кремния существует в двух модификациях: кубической (b-SiC) со структурой типа сфалерита (символ Пирсона cFC, пространственная группа $F43m$, $a = 0.4359 \text{ нм}$) и гексагональной (a-SiC) со структурой вюрцита (символ Пирсона hPA, пространственная группа $P6_3mc$, $a = 0.3078 \text{ нм}$, $c = n \cdot 0.2518 \text{ нм}$, где n — число слоев в элементарной ячейке). Для последней модификации характерно явление политипизма.

Привлекательность SiC для полупроводниковой промышленности объясняется сочетанием в этом материале ряда цен-

ных качеств [42]. Большая ширина запрещенной зоны (от 2,3 до 3,34 эВ для различных политипов), способность сохранять полупроводниковые свойства до температуры, превышающей 400 °С, высокая стойкость к жестким излучениям и многие другие преимущества определяют перспективы его применения в полупроводниковых приборах. К настоящему времени известно до 178 политипов SiC.

Разумеется, кремний был и остается ведущим полупроводником, имеющим очень широкую область применений, которая ограничивается лишь недостаточно большой шириной его запрещенной зоны (1,12 эВ), а также относительно низкой температурой эксплуатации приборов на его основе.

2.1.6. Коллоидный графит

Выпускаемые промышленностью коллоидно-графитовые препараты представляют собой в основном суспензии природного или искусственного графита или сажи [43] с размером частичек 0,25–4 мкм и массовой концентрацией 3–25 %. В качестве дисперсной среды в коллоидных мельницах используются вода, минеральные масла, спирты, парафины.

К важнейшим показателям коллоидного графита относятся [44]: размеры частичек, разброс параметров — коэффициент полидисперсности, сохраняемость суспензии — отсутствие заметной седиментации и коагуляции в течение заданного времени, способность к когезии с покрываемой поверхностью и плотность образующегося осадка, степень угара покрытия при заданной температуре, трибологические показатели препарата.

Лучшие свойства обеспечиваются при получении частичек менее 1 мкм, что соответствует истинно коллоидному раствору. Согласно теоретическим и экспериментальным данным, устой-

чивость коллоидных растворов повышается с уменьшением размеров частичек. Это связано с тем, что чем крупнее частичка, тем выше вероятность ее превращения в центр коагуляции. Коагуляция также ускоряется с увеличением диапазона размеров частичек. Вязкость коллоидных растворов повышается с увеличением отношения диаметра частички к ее толщине.

Основное назначение коллоидно-графитовых препаратов — смазка штампов, матриц, чугуновых форм, подшипников скольжения, работающих при повышенных температурах, а также различные антипригарные, защитные и электропроводные покрытия для широкого ряда конструкционных материалов. В последнее время коллоидный графит находит все большее применение в качестве защитного покрытия внутренних слоев тепловой изоляции на основе УВМ при проведении высокотемпературных процессов.

§ 2.2. Резистивный материал на основе силицированных углеволокон

2.2.1. Постановка задачи

Как известно, эксплуатационные характеристики функционального композита должны превосходить те же параметры, которые способны обеспечить каждая из его составляющих.

Нагреватель из графита можно изготовить, но его использование возможно лишь в инертной среде. При температуре, превышающей 800 °С, графит быстро окисляется.

Изготовление крупногабаритного нагревателя из кремния практически крайне сложно. Кроме того, высокое удельное электрическое сопротивление кремния не позволяет использовать нагрев при прямом пропускании тока при комнатной температуре. Значительное падение сопротивления кремния

происходит лишь после его перехода в область собственной проводимости. На практике это означает, что нагреватель из кремния надо вначале нагреть внешним источником тепла и лишь после этого использовать для выделения тепла при пропускании тока, что крайне неудобно.

Для получения температур до 1150–1200 °С в практике широко используются нагреватели из жаростойких хромоникелевых сплавов, обладающих высокой стойкостью к образованию окислыны. Для более высоких температур (до 1450–1500 °С) используются платиновые нагреватели, однако их широкое применение в промышленных масштабах ограничивается их высокой стоимостью. Использование других тугоплавких металлов и их соединений с бором, углеродом, кремнием или азотом в нагревателях, работающих на воздухе, затруднено вследствие низкой стойкости этих материалов против окисления. Исключения составляют нагреватели из MoSi_2 , обладающие высокой жаропрочностью. Однако, эти нагреватели малопригодны для работы в циклическом режиме из-за пониженной термостойкости.

Известно применение в лабораторном масштабе керамических нагревателей из ZrO_2 . Они могут эксплуатироваться на воздухе при температурах до 2000 °С и являются наиболее известными среди неметаллических нагревателей. Тем не менее, эти нагреватели не нашли широкого применения из-за того, что с понижением температуры их сопротивление резко возрастает, а ниже 1000 °С ZrO_2 практически является диэлектриком.

Нагреватели на основе хромита лантана LaCrO_3 чрезвычайно чувствительны к термоциклированию, что делает их неудобными в эксплуатации.

Широко используемые нагреватели на основе керамики SiC являются очень хрупкими и также чувствительными к термоциклированию.

При использовании карбидокремниевых композиционных материалов на основе силицированных углеволокон для создания резистивных нагревателей определяющей характеристикой является электропроводность, включая ее температурную зависимость.

Поэтому в данной работе ставилась задача создания нагревателей на основе композита кремний-углерод, простого в изготовлении, устойчивого к термоциклированию и способного эксплуатироваться на воздухе в течение длительного времени. Чисто технической, но не менее важной задачей, была необходимость обеспечить согласование таких нагревателей с серийными системами электропитания.

2.2.2. Технология изготовления нагревателей

Технологический процесс изготовления трубчатых нагревателей на основе углеткани состоит из следующих операций [45-46]:

- нарезка исходной ткани на полосы требуемой длины и равной ширины;
- нанесение предварительно подогретого до температуры 50 °С органического связующего на металлический каркас, представляющий собой трубу с внешним диаметром, равным внутреннему диаметру нагревателя и длиной, превышающей длину нагревателя на 50 мм. Нанесение связующего может производиться методами распыления, окрашивания, окунания, причем толщина слоя связующего после его отвердевания не должна превышать 0,5 мм;
- спирально-винтовая намотка ленты тканей (Урал, ТМП-3, ТМП-5, СКТ) на каркас со строгой укладкой полос лент встык друг к другу. Намотка производится в два слоя (один слой за один проход) в противоположных направлениях. Угол намот-

ки ψ определяется из соотношения $S = B/\cos\psi$, где S — длина участка намотки, B — ширина ленты;

- дополнительная обработка поверхности заготовки и стыков между полосами ленты органическим связующим;
- продольно-кольцевая намотка предварительно пропитанной связующим лентой углеткани в два слоя;
- разогрев полученной заготовки в муфельной печи до температуры $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ с целью размягчения органического связующего;
- снятие заготовки с металлического каркаса;
- силицирование заготовки расплавленным кремнием;
- механическая обработка концевых участков нагревателя (шлифовка, полировка);
- продольно-кольцевая намотка фольги ТРГ в один слой с проклеиванием на концевые участки с целью улучшения площади контакта токоподвод — нагреватель;
- подключение медных водоохлаждаемых токоподводов.

Процесс силицирования исходных заготовок осуществлялся способом, схематически показанным на рис. 2.2.

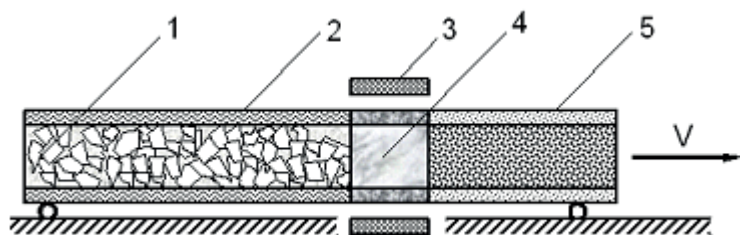


Рис.2.2. Схема получения профилированных композиционных труб на основе силицированных УВМ

1 — шихта кремния, 2 — заготовка из УВМ, 3 — нагреватель, 4 — зона расплава, 5 — композит Si—SiC—C, V — скорость протягивания.

Способ [46] технологически прост и не требует больших затрат энергии. Качество материала, определяемое его фазовым составом, в большой степени зависит от точности засыпки исходной шихты и ее дисперсности. Количество кремния, необходимое для 100 %-го заполнения пор исходной заготовки, рассчитывается исходя из ее плотности и уточняется опытным путем. В качестве шихты используются отходы полупроводникового кремния, измельченные до фракции 0,3–1 мм. Скорость прохождения трубой зоны расплава контролируется и составляет 1.5 мм/мин. Момент начала плавления контролируется визуально, после чего включается механизм протяжки трубы-заготовки. Процесс проводится в вакууме при температуре 1550 °С.



Рис. 2.3. Внешний вид полых нагревателей на основе силицированных УВМ.

Дополнительные сведения о нагревателях в связи с их использованием в аппаратуре для термического расщепления графита будут приведены в Главе 3.

2.2.3. Структура и электрофизические свойства резистивного материала.

Исследования структурных и электрофизических характеристик полученного композита проводились с использованием электронной и оптической микроскопии, 4-зондового метода измерения температурной зависимости электропроводности и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

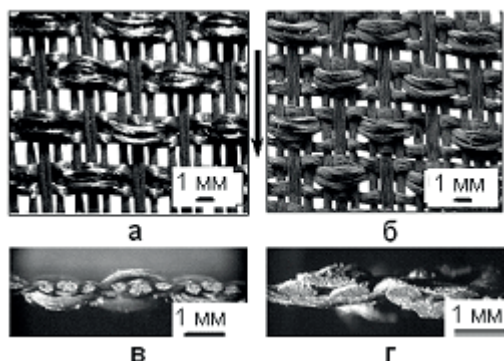


Рис.2.4. Микрофотографии структуры сетчатой углеткани СКТ-А (НПО «Химволокно», Белоруссия), используемой для изготовления нагревателей

Структура исходной углеткани СКТ-А (используемой наравне с тканями «Урал», ТМП-3 и ТМП-5) иллюстрируется микрофотографиями рис. 2.4 (а,в). Удельная площадь ее просвета, оцененная при помощи метода гистограмм в графическом редакторе Photoshop 6.0, составляет 19 %.

Структура сетчатой подложки после ее силицирования (и химического удаления свободного кремния) приведена на рис. 2.4 (б,г). При этом удельная площадь ее просвета снижается до 10 %.

Дальнейшие измерения проводились 4-зондовым методом, полученные результаты опубликованы в работе [47]. Образцы размером $0,15 \times 0,15 \times 2$ см вырезались из трубчатого нагревателя, продольная ось каждого образца совпадала с осью нагревателя. Токоподводящие контакты выполнялись из графита, потенциальные контакты из платиновой проволоки, либо графитовой нити (разницы в результатах измерений не обнаружено). Сопротивление измерялось при фиксированном значении переменного тока (1 мА, 20 Гц). Переменное напряжение потенциальных контактов измерялось как функция температуры образца. Схема экспериментальной ячейки приведена на рис. 2.5.

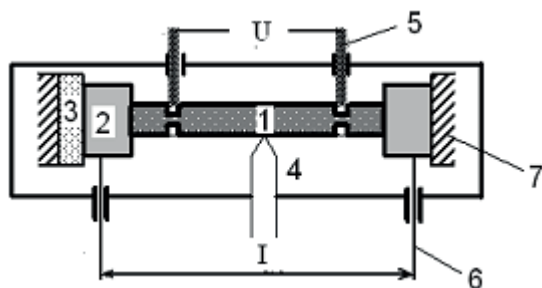


Рис.2.5. Схема измерения температурной зависимости проводимости образцов композиционного Si-C-SiC материала
1 — измеряемый образец, 2 — графитовые струбины, 3 — демпфирующая прокладка из ТРГ, 4 — термопара ВР-5/20, 5 — потенциальные контакты, 6 — токовые контакты.

Фазовый сдвиг между током и напряжением незначителен даже при частотах, достигавших нескольких КГц, что свидетельствует об отсутствии емкости или индуктивности в электрической цепи.

На рис. 2.6 а приведены температурные зависимости сопротивления материала до окисления (кривая 1) и после окисления свободного углерода (кривая 2). Практически полное совпаде-

ние кривых 1 и 2 доказывает, что свободный углерод вносит крайне незначительный вклад в проводимость. Это, в свою очередь, означает, что результаты, полученные в работе [48], следует относить к системе нагреватель — прижимные контакты, а не к собственно материалу.

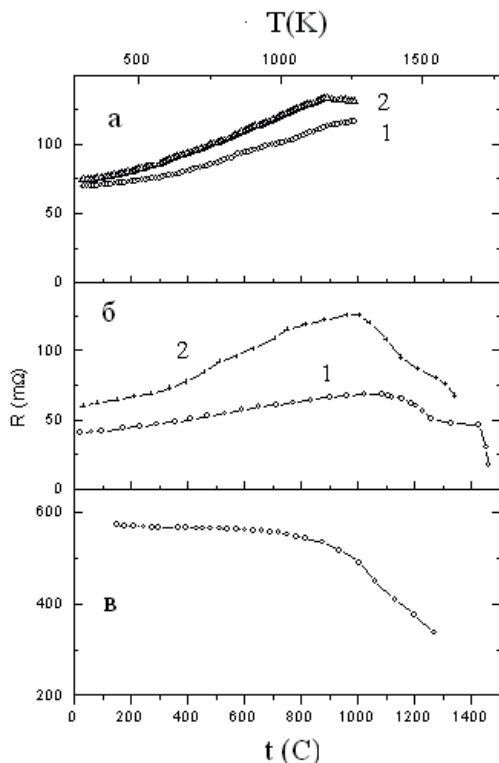


Рис.2.6. Температурная зависимость электрического сопротивления композиционного материала, измеренная на переменном и постоянном токе (а и б, соответственно)

1- сопротивление образцов композиционного Si-C-SiC материала, 2 — сопротивление тех же образцов после окисления свободного углерода; в — температурная зависимость электросопротивления карбидокремниевого каркаса после химического удаления свободного кремния.

Гораздо более важно практическое значение этого вывода. До его осознания предполагалось, что основным механизмом деградации нагревателя, ограничивающим его рабочий ресурс, является окисление при нарушении сплошности внешнего слоя кремния. Анализ вышедших из строя нагревателей показал, что во всех без исключения случаях имел место перегрев нагревателя вплоть до оплавления кремния на отдельных участках. После внесения изменений в систему управления током электронного регулятора, заведомо предотвращающего возможность выхода температуры за значение 1200 °С), ресурс нагревателя стал практически неограниченным.

На рис. 2.6 б приведены температурные зависимости электросопротивления двух образцов композиционного материала, полученные на постоянном токе в интервале температур от комнатной до превышающей точку плавления кремния (1412 °С). Эксперименты проводились в вакууме на установке, описанной в Главе 4. Потенциальные концы выполнялись из графитовой нити. Различие абсолютных значений сопротивления объясняется разницей в фазовом составе образцов. Важно, что оба образца демонстрируют увеличение сопротивления с ростом температуры до 1000 °С аналогично измерениям на переменном токе (рис. 2.6 а). Свыше 1000 °С сопротивление образца № 1 начинает снижаться. Образец № 2 имеет меньшее сопротивление и его максимум приходится на температуру 1100 °С. В интервале температур 1300 °С—1400 °С на температурной зависимости сопротивления образца № 2 наблюдается плато.

Катастрофическое падение сопротивления с температуры 1420 °С является следствием плавления свободного кремния.

Для дальнейшего исследования механизма проводимости материала мы удалили свободный кремний в смеси кислот HF/HNO₃. При этом геометрические размеры образца практиче-

ски не изменились. Температурная зависимость электросопротивления карбидокремниевого каркаса материала приведена на рис. 2.6 в. В диапазоне температур от 20 °С до 1000 °С его сопротивление существенно превышает сопротивление композита (рис. 2.6 а). Это означает, что проводимость материала определяется матрицей кремния. После 1000 °С сопротивление SiC резко падает.

Как уже указывалось, измерения термоэдс при комнатной температуре показывают, что карбидокремниевый каркас имеет электронный тип проводимости, а матрица кремния, — дырочный.

Оптические спектры (рис. 2.7) снимались с полированных образцов материала на Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v при комнатной температуре в спектральном диапазоне от 600 до 5000 см⁻¹ (0,075–0,62 эВ). Пространственное разрешение составляло 80 мкм.

Штриховая кривая на рис. 2.7а представляет спектр отражения монокристаллического кремния, используемого для синтеза композита. Абсолютное значение коэффициента отражения было скорректировано для того, чтобы выделить дополнительный рефлекс от тыльной поверхности образца (толщина образца составляла 0,5 мм). Незначительные колебания в области 750, 876 и 1109 см⁻¹ являются результатом поглощения света, отраженного от тыльной поверхности образца и ассоциируются с примесями углерода и кислорода, а также с оптическими фонами в кремнии. Интересно, что свободные носители не вносят вклада в спектр отражения образца в рассматриваемом спектральном диапазоне. Это согласуется с данными о мягком легировании исходного кремния бором (для синтеза композита использовались отходы монокристаллического кремния, легированного именно бором). Спектр кремния (выделенный участок матрицы — сплошная кривая

на рис. 2.7 а) демонстрирует сильное увеличение отражения в низкоэнергетической области, что свидетельствует о вкладе свободных носителей.

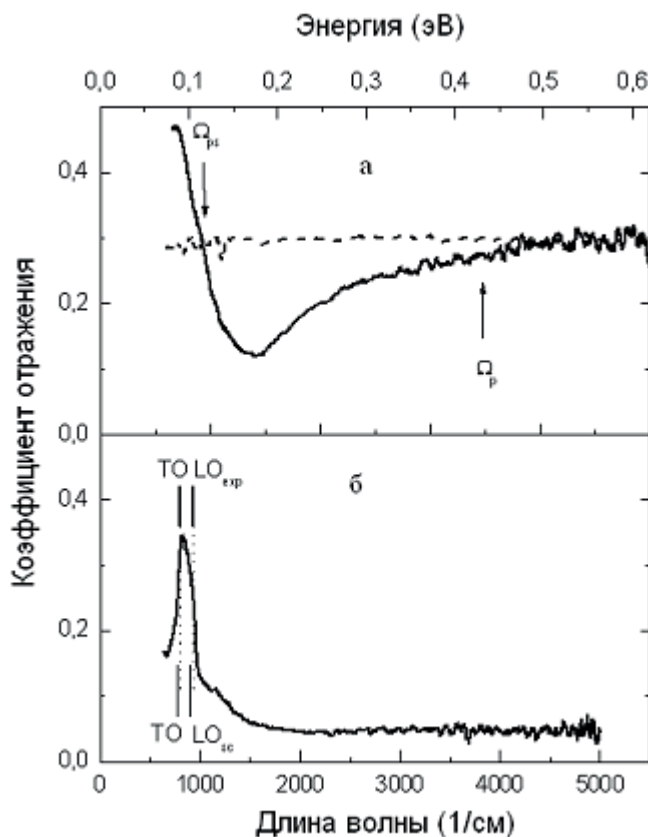


Рис.2.7

а — спектр отражения кристалла кремния, используемого для получения композиционного материала и спектр поликристаллического кремния в составе композита (прерывистые и сплошные линии, соответственно); б — спектр отражения плотного слоя волокон SiC. TO, LO_{sc} — частоты поперечных и продольных мод оптического фонона в монокристалле кремния [49], TO, LO_{exp} — частоты этих мод в силицированном материале.

Плазменная частота свободных носителей $\Omega_p = (4\pi Ne_0/m)^{1/2}$ (N и m — концентрация и эффективная масса соответственно) определялись путем использования приближения Друде для спектра отражения: $R(\omega) = (1 - \varepsilon^{1/2}) / (1 + \varepsilon^{1/2})^2$,

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \Omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\gamma)$, где $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая функция; ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная; γ — коэффициент затухания.

В результате обработки оптического спектра кремния в структуре композита были определены параметры $\varepsilon_\infty = 11,7$, $\gamma = 0,5 \text{ м}^{-1}$ и $\Omega_p = 35 \text{ м}^{-1}$ ($0,43 \text{ эВ}$).

Характерный плазменный край отражения наблюдается в области низких энергий, закрытой для экранированной плазменной частоты $\Omega_{ps} = (\Omega_p^2 / \varepsilon_\infty - \gamma^2)^{1/2} = 0,11 \text{ эВ}$. Таким образом, концентрация свободных носителей N составляет $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при эффективной массе m , равной массе свободного электрона m_0 . Это является результатом диффузии бора из углеткани в кремний. Как мы знаем, кремниевая матрица в композите обладает р-типом проводимости. Эффективные массы тяжелых и легких дырок в валентной зоне кремния составляют $0,49 m_0$ и $0,16 m_0$, соответственно. Мы используем значение эффективной массы дырки $m = m_0$, т.к. в случае столь высокой концентрации свободных дырок, $N \cong 10^{20} \text{ см}^{-3}$, проводимость наблюдается скорее в примесной зоне (где эффективная масса неизвестна), чем в валентной.

Далее, в случае столь высокой концентрации свободных дырок кремний становится полностью вырожденным полупроводником. В результате температурная зависимость его электросопротивления характеризуется металлическим типом проводимости в широком температурном интервале. Принимая во внимание высокое сопротивление каркаса волокон карбида кремния (рис. 2.6 в), мы можем сделать вывод, что спектр отражения фазы SiC демонстрирует низкую проводимость. Неболь-

шое увеличение отражения в низкоэнергетической области спектра и низкий коэффициент отражения в области высоких энергий объясняются рассеянием света (отражательная способность монокристаллического SiC составляет $\sim 0,2$ в спектральном диапазоне $2000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$). Снижение коэффициента отражения при $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ коррелирует с диаметром волокна SiC $\sim 10\text{ мкм}$.

Сильный рефлекс на 820 см^{-1} объясняется оптическим фононом SiC в композиционном материале. Спектральные позиции TO и LO мод оптического фонона слабо зависят от кристаллографической модификации SiC. Их разница составляет 1 мэВ ($0,08\text{ м}^{-1}$) [49]. Известные из литературы спектральные позиции TO и LO мод в монокристаллическом SiC обозначены на рис. 2.7 б вертикальными линиями. Сравнение измеренного положения оптического фонона с литературными данными для монокристаллического SiC обнаруживает его сдвиг на величину $\sim 10\text{ мэВ}$ ($0,8\text{ м}^{-1}$). Это означает, что волокна SiC при комнатной температуре сжаты матрицей, что совпадает с известными данными об увеличении удельного объема при образовании SiC в расплаве кремния, упоминавшимся в § 1.2 настоящей работы.

ГЛАВА 3

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА

§ 3.1. Общие сведения о термически расщепленном графите и способах его получения

В связи с темой монографии особый интерес представляет новый вид материала на основе натурального чешуйчатого графита — термически расщепленный графит (ТРГ). Этот вид графита получил распространение в таких областях техники, где ранее реализация многих полезных свойств углерода была невозможна [50].

В промышленности ТРГ используется в качестве материала для тепловой изоляции электротермического оборудования и производства коррозионно-стойких уплотнений. Тепловая изоляция из ТРГ в виде фольги позволяет получить тепловые экраны вакуумных печей, которые обеспечивают высокое энергосбережение и экономию материалов за счет уменьшения габаритов тепловой зоны. Крайне полезно использование прокладок из фольги ТРГ в участках стыковки элементов графитовых нагревателей для снижения переходного сопротивления.

В новых технологиях, рассмотренных в монографии, фольга ТРГ применяется как подложка для выращивания слоев кремния и карбида кремния, а также в качестве материала нагревателей и электродов при получении нанокристаллического углерода, поэтому ей уделено особое внимание.

Прессованные совместно с металлическим каркасом, углеволокнами или жаропрочной керамикой и связующим изделия из ТРГ (прокладки, уплотнения), позволяют выдерживать большие давления газа в условиях повышенных температур и большого числа теплосмен.

Способность ТРГ к прессованию и прокату без связующего позволяет создавать заготовки с плотностью $0,8\text{--}2,2\text{ г/см}^3$. При этом может быть обеспечена открытая пористость от 10 % до 90 %, а также получены изделия, непроницаемые для гелия, с плотностью $1,9\text{--}2,2\text{ г/см}^3$ [51].

Совмещение ТРГ с антифрикционными смазками позволяет повысить температурные пределы их применения.

Известно также применение ТРГ в качестве эффективного огнезащитного материала.

Технологический процесс получения ТРГ состоит из ряда простых по аппаратурному процессу операций [52]. Способ переработки натуральных чешуйчатых графитов в ТРГ включает внедрение в предварительно подготовленный графит расслаивающего агента. При этом возникает так называемый расширенный графит (РГ) с увеличенным от 0,335 нм до 0,9–1,1 нм межслоевым расстоянием. Удельный объем увеличивается в 4–5 раз. При быстром нагреве РГ, вследствие расширения графитовых частичек, увеличения расстояния между углеродными слоями, их сдвигами и деформацией графитовой решетки происходит 300–400 кратное увеличение размера частиц. В результате взрывной газификации продукта внедрения (расслаивающего агента) графит приобретает новую «червеобразную» структуру. Нагрев осуществляется от внешнего или внутреннего источника тепла одним из следующих способов:

- внешний нагрев в пламенных печах при непрерывной подаче РГ при температурах 700–800 или 1200 °С;
- пропускание электрического тока через ленточный конвейер из углеродной ткани (скорость нагрева более 103 град/ч);
- быстрый нагрев в печи сопротивления, либо индукционной печи;
- нагрев с помощью лазера;
- метод инфракрасного обогрева.

Значительный вклад в разработку ТРГ и изделий на его основе в нашей стране внесли специалисты ВНИИ электроугольных изделий (А.С.Фиалков, Л.С.Малей и др.)

[50–52], а также НПО «Унихимтек» (В.В.Авдеев, С.Г.Ионов, Д.В.Савченко и др.).

Эволюция микроструктуры графита от исходного состояния до ТРГ иллюстрируется рис. 3.1.

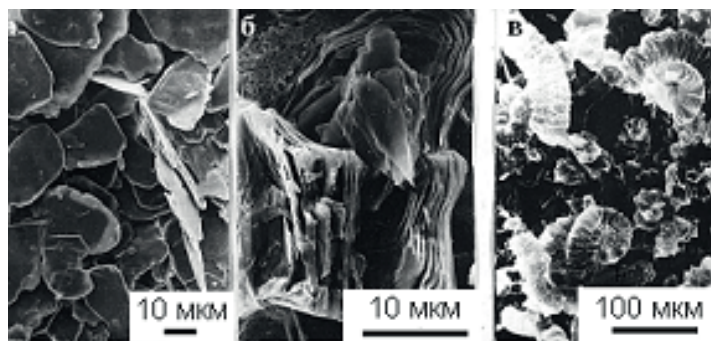


Рис.3.1. Эволюция микроструктуры графита от натурального чешуйчатого (а) к расширенному (б) и термически расщепленному (в).

Процесс разложения РГ является чисто физическим процессом, а эффект «вспучивания» зависит от темпа нагрева в большей степени, чем от температуры. Размеры «червеобразных» частиц, обеспечивающих пластичность при формовании, могут быть от нескольких микрометров до 2–5 мм. Способность ТРГ к формованию без связующего обусловлена как специфической формой частиц, так и «активностью» их поверхности.

Основные характеристики ТРГ (порошка) сведены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1.

Физико-химические характеристики ТРГ

№	Наименование показателя	Ед. изм.	Величина показателя
1.	Насыпная плотность	г/л	2–5
2.	Содержание минеральных примесей	% масс.	Следы
3.	Содержание летучих продуктов	% масс.	0,27–0,35
4.	Рентгеноструктурные характеристики d002 dC dA		3,35 16 300
5.	Удельная поверхность	м ² /г	80–120
6.	Удельное электросопротивление	Ом·см	(2–5,5)·10 ⁻⁴
7.	Теплопроводность	Вт/м·К	0,03–2,0

§ 3.2. Фольга на основе терморасщепленного графита

Фольгу в рулонах шириной до 1 м получают путем прокатки порошка ТРГ при комнатной температуре. Это достаточно освоенный в ряде стран и недорогой материал. Основным производителем в России является НПО «Унихимтек».

Технические данные подобного материала, предоставленные компанией SGL Carbon Group (ФРГ), сведены в таблицу 3.2.

Таблица 3.2.

Технические данные графитовой фольги

SIGRAFLEX (категория Z)

Наименование показателя	Ед. изм.	Величина показателя
Объемная плотность	г/см ³	1,2
Содержание зольных примесей	%	0,15

Наименование показателя	Ед. изм.	Величина показателя
Содержание хлоридов	Ppm	<20
Толщина фольги	Мм	0,2
Ширина рулона	Мм	500/1000
Длина фольги в рулоне	М	50
Теплопроводность при 20 °С Параллельно поверхности Перпендикулярно ей	Вт/м . К	155 4,8
Сопротивление при 20 °С Параллельно поверхности Перпендикулярно ей	Ом . мкм	9 650
Теплоемкость (20 °С)	кДж/кг К	0,7
Коэффициент поглощения 20 °С 300 °С 1000 °С 1500 °С		0,5 0,38 0,58 0,65
Коэффициент теплового расширения (10—1000 °С) Параллельно поверхности Перпендикулярно ей	10 ⁻⁶ /К	1 30
Коэффициент проницаемости для воздуха перпендикулярно поверхности	см ² /сек	< 2·10 ⁻⁵
Прочность на разрыв	Н/мм ²	> 4
Коэффициент сухого трения по стали		0,08–0,10

При использовании фольги в качестве подложки для выращивания слоев кремния солнечного класса разработчики столкнулись с проблемой ее пропитки расплавом на всю глубину, что приводило к сильному формоизменению и невозможности проведения ростового процесса.

Для решения этой проблемы были разработаны способ непрерывного выращивания высокоплотного защитного слоя

пирографита на поверхности фольги [53] и установка для проведения процесса. Принципиальная схема способа иллюстрируется рис. 3.2.

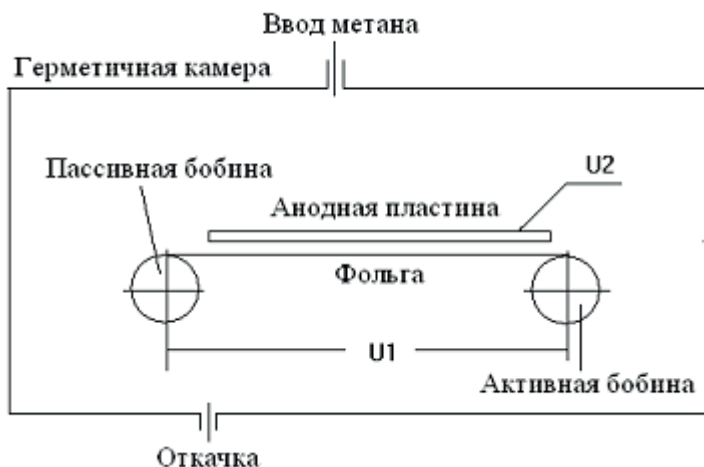


Рис.3.2. Схема способа непрерывного нанесения слоя пирографита на поверхность фольги ТРГ.

В герметичной водоохлаждаемой камере технологической установки, внешний вид которой приведен на рис. 3.3, размещены две бобины: пассивная с рулоном сырой фольги, и активная, на которую производится ее перемотка. Обе бобины электрически изолированы от массы. Через участок перематываемой между бобинами фольги пропускается электрический ток, нагревающий ее до температуры 1800–2000 °С. При этом в реакционную камеру непрерывно подается природный газ, давление которого в камере поддерживается на уровне 30–50 Торр. Над плоскостью участка фольги между бобина-

ми размещена анодная пластина из графита, к которой подан электрический потенциал от внешнего источника постоянного тока. Зазор между анодной пластиной и фольгой составляет 1–3 мм, скорость перемотки фольги: от 5 до 8 см/мин.

Термическая диссоциация метана в условиях существования электрического поля значительной напряженности приводит к образованию на поверхности фольги тонкого, защищающего от проникновения расплава кремния, слоя пиролитического графита, некоторые из характеристик которого приведены на рис. 3.4–3.5.

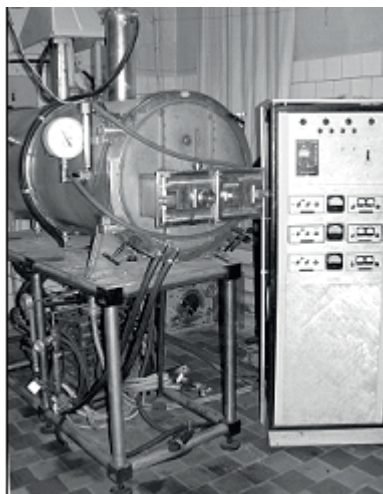


Рис.3.3. Внешний вид установки для непрерывного пиролитического уплотнения фольги ТРГ.

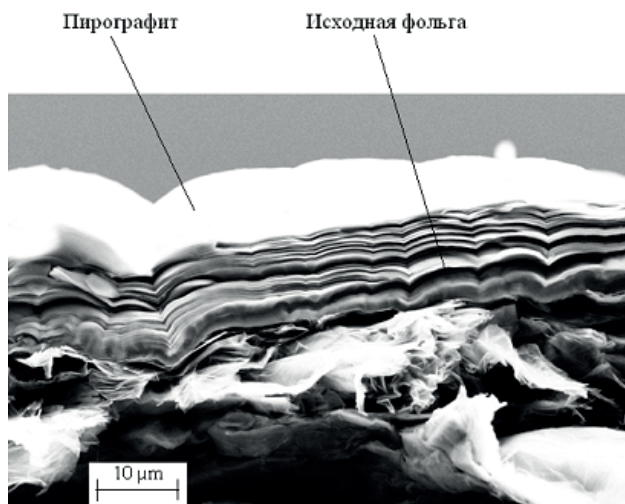


Рис.3.4. Поперечная структура композита углерод-углерод, получаемого при выращивании слоя пирографита на поверхности фольги ТРГ. Толщина слоя в пределах 6–9 мкм, плотность — до 2,2 г/см³.

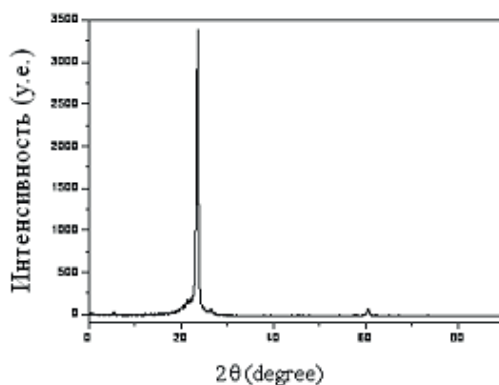


Рис.3.5. Спектр дифракции рентгеновских лучей на поверхности слоя пирографита свидетельствует о некотором увеличении межплоскостного параметра d_{002} и размера кристаллитов полученного углерода по сравнению с исходным графитом.

§ 3.3. Мобильная установка для получения графитового терморасщепленного сорбента

Проблема очистки акваторий от разлитых нефтепродуктов является одной из самых актуальных для всего человечества. Аварии танкеров, потери при перекачке нефти, протечки нефтепроводов и т.п. ведут к тяжелым последствиям для экологии регионов и огромным материальным затратам при устранении загрязнений.

Применяемые в настоящее время сорбенты (в основном активированный уголь, торф и некоторые специальные материалы российского и зарубежного производства) характеризуются низким коэффициентом адсорбции (от 1 г/г до 12 г/г), а также активно поглощают воду. Поэтому собранные с их помощью нефтепродукты требуют утилизации путем закачки их в шахты, скважины или иные подземные емкости, что неблагоприятно сказывается на экологической обстановке [54].

Как показывает мировой опыт, сорбент на основе ТРГ обеспечивает нефтепоглощающую способность на уровне 60–120 г/г и является абсолютно гидрофобным. Собранные с его помощью нефтепродукты могут использоваться в качестве высококалорийного топлива, либо наполнителя для асфальта [6].

СТРГ практически непригоден к транспортированию как вследствие низкой насыпной плотности (3 г/л), так и из-за быстрого падения сорбционной способности при виброуплотнении. Поэтому установка для получения СТРГ должна быть мобильной и использоваться непосредственно вблизи участков загрязнения.

В большинстве известных установок для получения термически расщепленного графита используются нагреватели в виде алундовых труб с резистивными элементами из сплавов сопротивления или хрома-лантана LaCrO_3 . Подобные нагреватели

либо не позволяют обеспечивать высокий градиент температуры на начальном участке расщепления, где и формируется структура ТРГ, либо, как в случае хромита лантана, являются чрезвычайно чувствительными к термоциклированию и достаточно дорогостоящими.

Аппаратура и технология, описанные в данной работе основаны на использовании полых нагревателей для расщепления графита, изготовленных из композиционного материала на основе силицированных УВМ [55]. Применение подобных нагревателей позволяет обеспечить получение высококачественного СТРГ при относительно низких температурах расщепления.

При разработке мобильной установки для получения СТРГ было необходимо обеспечить высокую надежность всех систем, способность быстро смонтировать установку в районе загрязнения, снабдить установку автономными источниками энергопитания и охлаждения, а также защиты окружающей среды и персонала от выделяющихся продуктов разложения кислотных остатков, содержащихся в исходном сырье.

Установка для получения СТРГ [55] имеет три канала расщепления расширенного графита; система охлаждения — одно-контурная; источник электроэнергии — автономный. Установка монтируется на базе крытого грузового автомобиля грузоподъемностью не менее 1 т.

Производительность — до 8 кг/час

Максимальная потребляемая мощность — 15 кВт

Источник напряжения — 20 кВт, 220/380 В, 50 Гц

Тип нагревателя — труба из композиционного Si-C-SiC материала

Число нагревателей — 3

Диаметр нагревателя

внутренний — 40 мм

внешний — 46 мм

Длина нагревателя — 810 мм

Максимальная температура нагревателя — 1250 °С

Рабочая температура — 1150 °С

Датчик температуры нагревателя — термопара ХА

Охлаждающая жидкость — вода, тосол

Расход охлаждающей жидкости — 0,5 м³/час

Давление охлаждающей жидкости — не менее 0,5 атм.

Габаритные размеры блока расщепления (мм) — 1333 X 572 X 1445

Масса установки без генератора — 550 кг

Транспортирование установки производится всеми видами транспорта в крытых транспортных средствах на любое расстояние при температуре от — 50 °С до +50 °С и относительной влажности 95 % при температуре +40 °С.

Внешний вид установки (без генератора и автомобиля) приведен на рис. 3.6.

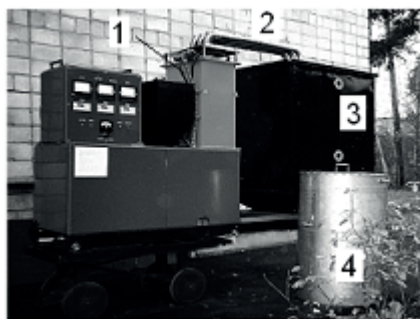


Рис.3.6. Внешний вид мобильной установки

1 — блок расщепления, 2 — трубопроводы для подачи СТРГ, 3 — приемный бункер (1 м³), 4 — балластная емкость контура системы циркуляции охлаждающей жидкости (0,25 м³).

Блок расщепления 1 установки включает три независимых трубчатых кремний-карбидкремниевых нагревателя, окруженных слоями тепловой изоляции. В восходящем потоке воздуха

исходный порошок РГ расщепляется в нагревателях и по трем трубопроводам 2 поступает в приемный бункер 3. Установка оснащена тремя программируемыми регуляторами температуры.

Емкость 4 с водой (или тосолом в зимнее время) служит для непрерывного охлаждения токоподводов и внутренних стенок блока расщепления. Единственным источником энергопитания установки является генератор 10 (20 кВт, 220/380 В, 50 Гц), размещаемый внутри автомобиля.

Структурная схема установки приведена на рис. 3.7.

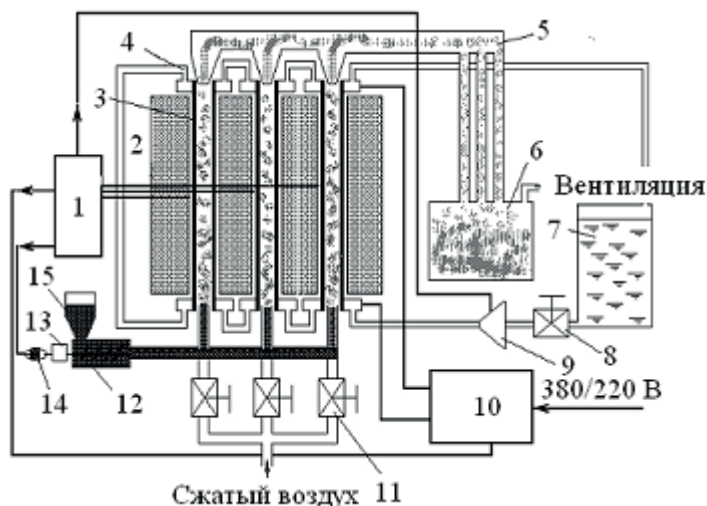


Рис.3.7. Структурная схема мобильной установки для получения термически расщепленного графитового сорбента (по-яснения в тексте).

Блок расщепления 2 размещен на монтажной раме и содержит три трубчатых нагревателя 3, окруженных тепловой изоляцией. Кожух блока снабжен двойными стенками для ох-

лаждения циркуляционной водой. Блок оборудован тремя термомпарами хромель-алюмель, подающими сигнал на регуляторы температуры, размещенные в пульте управления 1. Каждый из регуляторов температуры осуществляет управление тиристорами в блоке силовом 10 для поддержания необходимой температуры в нагревателях.

Порошок РГ периодически досыпается оператором в бункер 15, откуда поступает в блок шнековых питателей 12. Шнековые питатели приводятся в движение электродвигателем постоянного тока 14, соединенным с редуктором 13. Управление двигателем 14 осуществляется тиристорным регулятором с пульта 1.

Система охлаждения включает циркуляционный насос 9, включаемый с пульта 1, реле давления, блокирующее включение нагревателей при прекращении подачи воды, балластную емкость для воды 7.

Поток воздуха от центробежного вентилятора с тремя выходными каналами 11 используется для подачи порошка окисленного графита из шнековых питателей 12 в трубчатые нагреватели 3. Включение вентилятора осуществляется с пульта 1. Расход воздуха в каждом из трех нагревателей регулируется шаровыми кранами, размещенными на монтажной раме. Конструкция рамы обеспечивает доступ к рукояткам кранов при открытой дверце облицовки рамы.

Для приема СТРГ используется приемная емкость 6, соединенная с печным блоком трубопроводом.

Конструктивно блок силовой, включающий тиристоры с радиаторами, вентилятором и RC-цепочками, а также три силовых трансформатора, выполнен на монтажной раме. Там же размещены водяной насос, автомат включения сети, болт заземления, три трансформатора тока. Пульт управления 1 легко отделяется от рамы монтажной и может устанавливаться в удобном для оператора положении.

При использовании установки на 1/3 (2/3) производительности, 2 (1) отверстия бункера 15 закрываются пробками, 2 (1) нагревателя отключаются, 2 (1) крана подачи воздуха в шнековые питатели 6 закрываются.

Было также проведено измерение распределения температуры вдоль оси трубчатого нагревателя для различных технологических режимов. Полученные данные приведены на рис. 3.8 и позволяют оценить реальную скорость нагрева на начальном участке расщепления РГ.

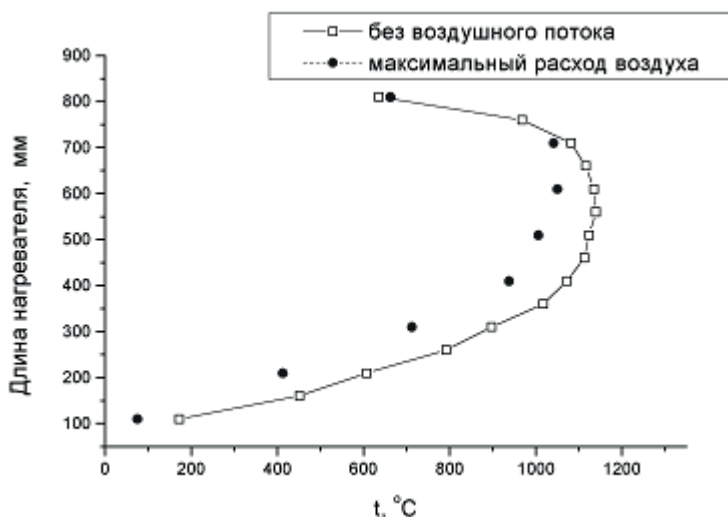


Рис.3.8. Экспериментально определенное распределение температуры вдоль оси нагревателя установки термического расщепления графита.

При средней производительности одного канала 0,8 г/сек, сечении нагревателя 12,5 см 2, плотности СТРГ 0,003 г/см³, линейная скорость потока порошка составляет 1 м/сек. Отсюда темп нагрева на начальном участке достигает 2500 град/сек,

что и обеспечивает высокое качество СТГ при относительно низкой температуре (в среднем 1150 °С). При этом снижается общее энергопотребление и увеличивается ресурс нагревателя.

Лабораторные испытания сорбента на основе термически расщепленного графита с насыпной плотностью 3 г/л и удельной поверхностью 120 м²/г, показали его следующие характеристики:

- коэффициент адсорбции по машинному маслу с вязкостью 10W40 — 100 г/г;
- коэффициент водопоглощения — 0 %;
- степень отжима — не менее 95 %.

ГЛАВА 4

КОМПОЗИТЫ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОД ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

§ 4.1. О некоторых исторических аспектах создания солнечной энергетики

История солнечной энергетики началась с демонстрации первых солнечных элементов на основе монокристаллического кремния, проведенной корпорацией BELL Laboratories в 1956 году. В то время считалось, что основным их применением будут детские игрушки с электроприводом на солнечных батареях (СБ) и они действительно появились в американских магазинах.

4 октября 1957 г. был произведен запуск первого искусственного спутника Земли (ИСЗ). Источником электропитания для ИСЗ-1 служили обычные гальванические элементы, срок службы которых довольно быстро закончился. ИСЗ-2 отличался от ИСЗ-1 лишь формой и массой. Солнечная батарея (ВНИИ источников тока, Москва, разработчики: В.С.Ландсман и А.К.Зайцева) впервые в мире была установлена на ИСЗ-3, выведенном на орбиту в 1959 г.

1 мая 1960 г. произошло событие, давшее мощный импульс промышленной разработке солнечных батарей. Над Уралом был сбит американский самолет-разведчик U2, после чего обеим сторонам (США и СССР) стало ясно, что для наблюдения за территорией потенциального противника пригодны лишь ИСЗ, а для продления их полезного времени пребывания на орбите необходимы СБ.

В СССР и США были быстро созданы предприятия для изготовления солнечных модулей (СМ) орбитального применения. О возможности использования СМ для наземного при-

менения в то время серьезно не думали. СБ были слишком дорогим источником получения энергии, тогда как разведанные запасы угля, нефти и газа представлялись неограниченными. Если говорить о СССР, то попытки использовать солнечную энергию для получения электрической проводились, но все сводилось к созданию показательных объектов (например, «Солнечная деревня» на трассе Краснодар-Геленджик). Аналогичные проекты осуществлялись в США, Австралии, Франции, Испании, Израиле и других странах.

В настоящее время производство СБ наземного применения стало заметным сектором экономики и уже не нуждается в государственной поддержке в той степени, как в прошлые годы.

Развитие сырьевой базы (получение исходного поликремния и сопутствующих материалов) явно не успевает за темпами увеличения производства СМ. В ближайшие годы единственным выходом является значительное снижение удельного расхода кремния от 12 г/Вт при использовании традиционных способов Чохральского и литья [56] до 3 г/Вт.

Для этого требуется внедрение принципиально новых технологий получения пластин кремния, исключающих кристаллизацию массивных слитков с последующей их резкой на пластины.

§ 4.2. Анализ существующих способов профилирования кремния

Проблема создания эффективного способа переработки массивного кремния в тонкий и качественный лист крайне актуальна, но до сих пор оптимального технического решения этой задачи не найдено.

До реального промышленного производства доведены лишь способы EFG (Edge defined film fed growth) и RS (String ribbon) [57], производство листового кремния с использованием ко-

торых проводит американская компания Mobil Solar Energy Corporation. Полученные в США результаты являются общепризнанными, но разработанная технология не имеет ресурсов для дальнейшего снижения себестоимости продукции.

Значительные успехи в развитии и внедрении технологий получения литьевого кремния и проволоочной резки снизили актуальность исследований и разработок в области профилирования кремния для солнечной энергетики. Но опыт показывает, что даже незначительное на первый взгляд снижение удельного расхода кремния может приводить к развитию новых технологий.

Остановимся на менее развитых, но имеющих значительный внутренний потенциал развития способах выращивания слоев кремния на углеродных подложках [58–63].

В патенте [58] заявлен способ горизонтального бестигельного выращивания тонкого листа кремния непосредственно перекристаллизацией слитка, нагреваемого токами высокой частоты. Подобный процесс принципиально не может быть устойчивым, поскольку для краевого ограничения мениска расплава необходимы контактирующие с ним твердые элементы.

Способ [59] (т.н. Astropower method) предусматривает получение солнечного листового кремния со столбчатой структурой зерен. Однако, никаких деталей в патенте не раскрывается и, насколько нам известно, работы в этом направлении прекращены.

Способ [60] подразумевает использование электрического поля для контролируемого формирования мениска. Идея заслуживает интереса, но работа находится лишь на самой ранней стадии развития.

Патент [61] посвящен осаждению слоя кремния на твердой подложке, непрерывно покрываемой каплями расплава. Наш многолетний опыт работы в подобных областях показывает, что при таком подходе невозможно получение гладкой поверхности и удовлетворительной кристаллической структуры материала.

Способ [62] состоит в непрерывном выращивании монокристаллической пластины кремния при перекристаллизации исходного объемного кремния и может рассматриваться лишь как типичный пример попытки решить сложную задачу одним приемом. Данный способ не может быть реализован по тем же причинам, что и способ [58].

Способ [63] содержит правильные технические решения, но они не являются новыми.

Перечень может быть продолжен, но для дальнейшего анализа поставленной проблемы следует сформулировать основные критерии оптимального метода выращивания листового кремния на подложках.

А). Для устойчивого роста необходимо использование контактирующих с мениском расплава твердых формообразующих элементов.

Б). Материалом для таких элементов могут быть лишь углерод или композит на его основе. Принято считать, что формообразующие элементы из графита являются мощным источником примесей в выращиваемом кремнии, но это неверно. Во-первых, существуют высокоэффективные способы термохимической очистки графита [64], позволяющие снизить общее содержание зольных примесей до уровня менее 1 ppm. Полученные в ИФТТ РАН результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Типичные результаты термохимической очистки графита по способу [64].

(Концентрация примесей указана в ppm).

Примесь	Al	B	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Ca	Mo
Исходный графит	4,5	5,7	2,5	7,0	3,5	6,2	3,6	5,7	3,5	1,2
Очищенный графит	0,05	0,08	0,04	0,08	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03

Во-вторых, при первоначальном контакте расплава с поверхностью графитовых элементов на их внешних поверхностях возникают прослойки карбида кремния, диффузия примесей сквозь которые крайне затруднена.

В). Стремление получить структуру из очень крупных зерен (более нескольких мм в плоскости) в листовом кремнии неверно в принципе. Высокоугловые границы между такими зернами будут областями сильной рекомбинации неосновных носителей заряда. Оптимальной структурой мы считаем регулярную сетку параллельных друг другу и перпендикулярных поверхности пластины двойниковых границ.

Г). Средняя по площади материала плотность дислокаций не должна превышать значения 10^5 см^{-2} . Это значение является критическим порогом и его превышение приводит к катастрофическим последствиям.

После рассмотрения способов [58–63], представляющих лишь информационный интерес, перейдем к способам, за разработкой которых стоит более реальная деятельность.

Выборочное рассмотрение известных способов получения кремния на подложках начнем в хронологическом порядке со способа «ribbon-against-drop» (RAD) [65].

В RAD-процессе (рис. 4.1) в качестве подложки используется гибкая графитовая лента толщиной 250 мкм (торговая марка RARYEX), которая протягивается через щель в дне тигля в вертикальной плоскости.

Слой кремния наращивается на обеих сторонах графитовой ленты, но, вследствие асимметрии теплового поля, слой с одной стороны имеет толщину 2–3 мкм. После химической обработки слой остается только с одной стороны, а графитовая основа используется в качестве тыльного контакта солнечного элемента.

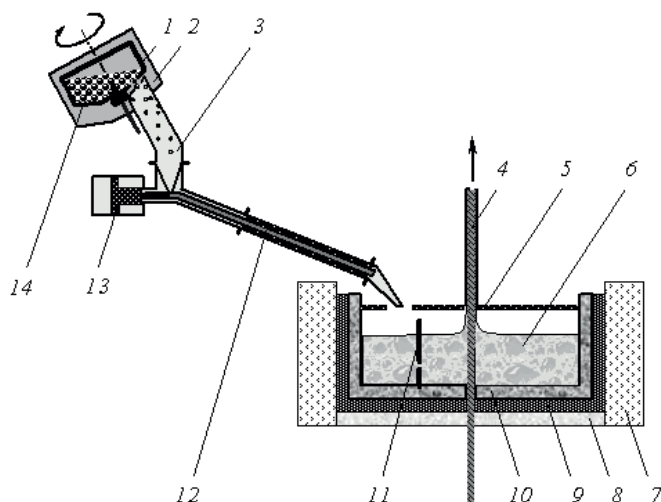


Рис.4.1. Схема получения кремния на углеродной фольге по способу RAD.

1 — вращающийся кварцевый сосуд, 2 — герметичная камера, 3 — подающий трубопровод, 4 — подложка, 5 — экран, 6 — расплав кремния, 7 — тепловая изоляция, 8 — пирографитовая пластина, 9 — графитовый токоприемник, 10 — кварцевый тигель, 11 — перегородка, 12 — дополнительный нагреватель исходных гранул, 13 — толкатель, 14 — гранулированный кремний.

В установке используется подпитка расплава каплями из подогреваемого питателя, в который подается гранулированный кремний производства Siemens AG. Фотопреобразователи, изготовленные на основе RAD-слоев, демонстрируют среднюю эффективность 11–12 %. Существенными недостатками способа являются большое число нагревателей, совмещение в одной зоне индукционного и резистивного нагрева, сложность системы управления и высокая стоимость одноразовой кварцевой оснастки. В настоящее время работы по развитию этого способа во Франции продолжают.

Способ «Horizontal Supported Web» (HSW), разработанный в Siemens AG (Мюнхенское отделение) Й.Грабмайером и Р.Фалкенбергом [66], известен достаточно давно.

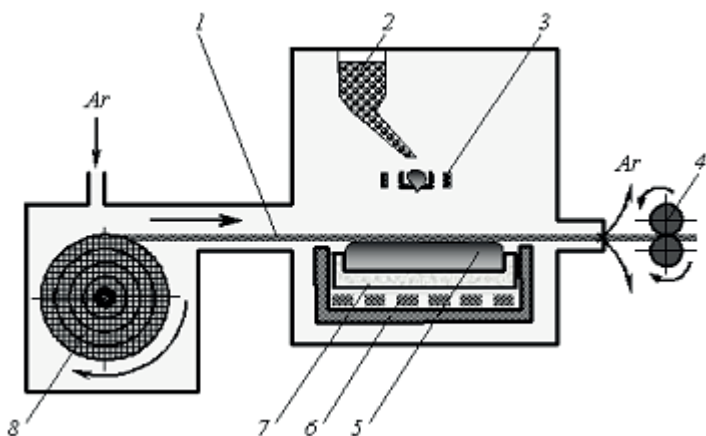


Рис. 4.2. Схема получения кремния на подложке способом HSW.

1 — подложка, 2 — гранулированный кремний, 3 — вспомогательный нагреватель, 4 — вытягивающий механизм, 5 — расплав кремния, 6 — нагреватель, 7 — кварцевый тигель, 8 — барабан с углеродной сетчатой тканью.

В основу способа заложена правильная идея использования сетчатой углеродной подложки 1 (что позволяет обеспечить полноценный тыльный контакт к базе фотодиода) и значительной разности температур между нижней и верхней поверхностями подложки.

На некоторых этапах собственных разработок мы также использовали опыт указанных выше авторов, за что не можем не быть им благодарными.

К сожалению, эти перспективные разработки были внезапно прекращены в 1990 г.

Разработчики попытались в один этап перейти от интересной и полезной опытной установки непосредственно к промышленному варианту (затраты составили в тот период времени не менее 2,7 млн. DM). Автор данной монографии присутствовал в 1990 г. на месте происходивших в тот период со-

бытий и считает полезным для читателей сделать следующий вывод: в технологии нельзя надеяться на успех при попытке перехода от лабораторного уровня к промышленному, минуя опытно-промышленную стадию. По его мнению, гигантский производственный комплекс, испытания которого даже в холостом режиме не проводились, выглядел абсолютно неработоспособным. В том же 1990 г. оба разработчика были вынуждены оставить работу в Siemens AG, а оборудование пришлось демонтировать.

Относительно недавно группой немецких и датских исследователей был предложен способ RGS (Ribbon Substrate Growth) [67], разработанный на стыке методик литья в форму и кристаллизации на подложках. RGS технология предусматривает слив расплава кремния через литейной каркас на холодную подложку из пирогرافита, что инициирует рост тонкого слоя кремния, и развивается Bayer AG с 80-х годов, с 90-х годов дальнейшее развитие ведет датский консорциум (ECN and S'Energy). На данный момент создана лабораторная установка для отработки технологических режимов и планируется изготовление промышленной установки. Схема способа приведена на рис. 4.3.

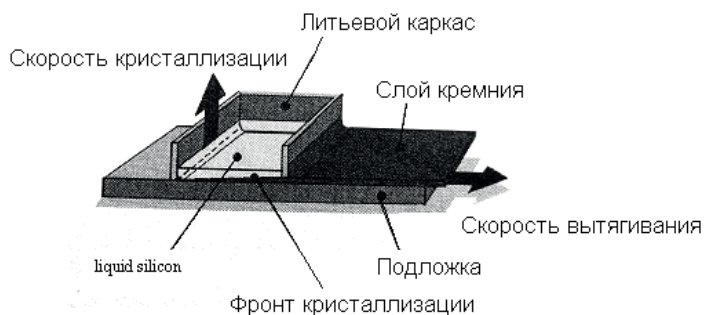


Рис. 4.3. Схема получения кремния на подложке способом RGS.

Принцип процесса заключается в том, что относительно холодная подложка экстрагирует скрытую теплоту кристаллизации расплава кремния в литевой каркас. Это является причиной роста пластины кремния в контакте с подложкой. После транспортирования подложки из литевой зоны в зону охлаждения процесс роста прекращается, и пластина кремния может быть отделена от подложки.

С точки зрения авторов, главные преимущества процесса состоят в его непрерывности. Это создает предпосылки получения однородных по качеству пластин. Очевидные достоинства: высокая скорость процесса (1 пластина в секунду при скорости кристаллизации 300 мкм/сек) и плотный контакт жидкого и твердого кремния с тугоплавкими материалами (плавильный тигель, литевая рамка, подложка).

Простейшие оценки тепловой мощности, выделяемой при кристаллизации в таком высокоскоростном процессе, дают значения 15–20 кВт. Таким образом, создание установки промышленного масштаба может создать значительные трудности, связанные с проблемами отвода скрытой теплоты кристаллизации, составляющей для кремния более 1800 Дж/г.

К остальным недостаткам способа можно отнести использование дорогостоящих материалов и покрытий (тигель, литевая рамка, подложка), и невысокое качество материала (высокие значения механических и термических напряжений, размер зерна менее 150 мкм, плотность дислокаций более 10^6 см^{-2}).

Публично объявленное намерение коллектива разработчиков изготовить гигантскую установку для реализации этого способа выглядит не очень серьезно. Достаточно сказать, что диаметр ростовой камеры в предложенном эскизном проекте равен 6 м.

Анализ сложившейся в области технологий получения такого функционального композита, как листовой кремний на углеродной подложке, ситуации позволяет сделать следующие выводы.

А). Мировой опыт показывает, что простого и легкого решения этой проблемы не существует.

Б). Аппараты для проведения процесса выращивания слоев кремния на подложках следует проектировать небольшими по объему и ориентировать процессы на использование, в первую очередь, отходов литевого кремния и мехобработки кремния в качестве сырья. Обоснованной перспективы использования недорогого гранулированного кремния как сырья не существует.

§ 4.3. Технологические основы способа двух формообразующих элементов

Принципиальные основы способа двух формообразующих элементов были заложены в Институте физики твердого тела РАН [68–78].



Рис.4.4. Принципиальная схема способа ДФЭ (двух формообразующих элементов).

Суть способа заключается в том, что смачиваемая жидким кремнием подложка протягивается относительно формообразующего устройства (фидера) с капиллярными каналами. На поверхности подложки создается мениск расплава, удерживаемый фидером. Это означает, что фидер совмещает функции питате-

ля и формообразующего элемента. Вторым формообразующим элементом является подложка. При позиционировании фронта кристаллизации в области мениска на подложке формируется кремниевый слой, толщина которого зависит от скорости перемещения подложки и гидростатического давления (превышения уровня расплава в фидере над плоскостью подложки). При разработке способа ДФЭ на его первом этапе главным являлось пространственное разделение зон плавления сырьевого кремния и кристаллизации слоя на подложке. Далее авторы способа начали использовать графитовые тигли многоразового использования. Следующим шагом был переход к выводу растущей композитной ленты из объема ростовой камеры в помещение.

На рис. 4.5 приведена более детализированная схема выращивания слоя кремния на углеграфитовой сетчатой ткани.

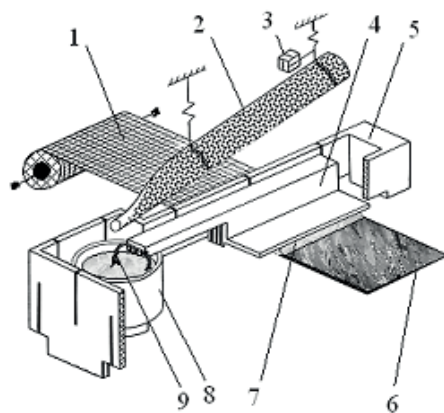


Рис.4.5. Принципиальная схема выращивания ориентированных слоев кремния на поверхности углеродной сетки.

1 — исходная сетка, 2 — кварцевый сосуд с шихтой кремния, 3 — блок виброподдачи, 4 — фидер, 5 — нагреватель, 6 — слой кремния, 7 — мениск расплава, 8 — тигель с расплавом, 9 — жгут из углеродной нити.

В этой схеме использован единственный тигель 8, а фидер 4 нагревается лишь над плоскостью подложки 1. Как будет показано ниже, подобная схема формирования температурного поля позволяет обеспечить наклон фронта кристаллизации (рис. 4.7) и предотвратить наследование растущим слоем кремния дефектов подложки. Далее, использование жгута 9 из углеродной нити предотвращает проникновение микрокристаллов SiC из тигля к растущему слою, неизбежное при ранее используемых полукрытых капиллярных каналах в корпусе фидера. Тигель 8 снабжен донным отверстием для слива остатка расплава в приемную емкость по завершении процесса, что позволяет значительно сократить затраты на технологическую оснастку.

Вибрационный питатель 2, изготовленный из кварцевого стекла, вмещает до 1 кг дробленого кремния и эффективно используется для пополнения убыли расплава в тигле 8.

В качестве подложки использовалась углеродная сетчатая ткань СКТ-А производства НПО «Химволокно» (Светлогорск, Белоруссия). Результаты анализа полученных композитов и их использования для изготовления солнечных элементов приведены в § 4.5.

В процессе выполнения работ выяснились определенные недостатки сетчатой подложки. Производительность процесса (линейная скорость перемещения подложки) лимитируется стадией достаточно медленной пропитки углеткани расплавом кремния. В связи с этим, скорость вытягивания не превышала 3 см/мин. Вторым недостатком является повышенный расход кремния, поскольку до 90 % кремния затрачивается на пропитку подложки.

На следующих этапах в качестве подложки использовалась гибкая графитовая фольга на основе ТРГ, некоторые характеристики которой приводятся в таблице 3.1.

Применялись следующие марки фольги: SIGRAFLEX (SGL Carbon Group, Германия) и

PAPYEX (Carbone Lorraine, Франция). На фольге указанных марок были получены близкие результаты, которые будут приведены в § 4.6.

Скорость выращивания удалось довести почти до 9 см/мин. Дальнейшее увеличение скорости ограничено переходом процесса к дендритной кристаллизации.

Основным барьером для развития оказалась сквозная пропитка фольги расплавом, что потребовало разработки технологии и оборудования для защиты ее поверхности слоем высокоплотного и непроницаемого для расплава пирографита. Все эти вопросы подробно рассмотрены в Главе 3.

Фольга ТРГ содержит не менее 600 монослоев на толщине 200 мкм. При атмосферном давлении аргона разность температур между верхней и нижней поверхностями фольги составляет 20 °С (аргон заполняет промежутки между слоями и проводит тепло), тогда как в вакууме эта разность достигает 200 °С. Поэтому естественным было перейти к вакуумной схеме для снижения степени пропитки фольги расплавом.

Механизм вытягивания в конструктивном исполнении в виде вращающегося барабана размещен внутри герметичной камеры. Определенным этапом стало совмещение тигля и фидера в едином графитовом блоке [78]. Но при всех изменениях принцип способа ДФЭ был сохранен.

Опытная установка, действующая в ИФФТ РАН, показана на рис. 4.6.

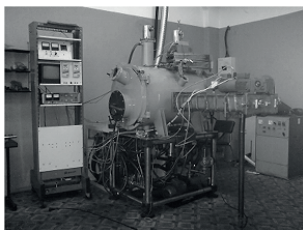


Рис.4.6. Внешний вид установки для выращивания сэндвич-структуры «кремний на фольге» (КНФ) для солнечных элементов.

§ 4.4. Устойчивость процесса кристаллизации слоев кремния по способу ДФЭ

Исключительно важной проблемой при осуществлении процесса по способу ДФЭ является обеспечение устойчивости роста. Типичным нарушением является примерзание подложки к кромке фидера, что может привести к его разрушению. Низкая устойчивость приводит и к возникновению регулярного рельефа поверхности кремниевого слоя за счет периодических колебаний фронта кристаллизации. Такой рельеф приводит к размыванию контактного рисунка на поверхности солнечного элемента и снижению его эффективности.

Для анализа этой проблемы мы привлекли теорию устойчивости роста кристаллов из расплава, разработанную В.А.Татарченко [79]. Схема, использованная для расчета, приведена на рис. 4.7. Задача решалась в предположении, что подложкой является графитовая фольга.



Рис.4.7. Условная схема формирования кристаллического слоя кремния при выращивании по способу ДФЭ.

Скорость кристаллизации в направлении роста слоя V_g ниже скорости перемещения подложки V_p в 60 раз за счет наклона фронта кристаллизации. Величина угла α , определенная экспериментально, составляет не более 10. Это позволяет получить регулярную кристаллическую структуру слоя с приемлемой для практического использования плотностью дислокаций.

Проводился расчет зависимости характерного времени релаксации случайных, либо периодических возмущений толщины кристалла h и положения фронта кристаллизации l от линейной скорости кристаллизации с использованием метода Ляпунова. Для анализа устойчивости процесса кристаллизации необходимо исследовать систему двух линейных дифференциальных уравнений для скорости изменения толщины слоя и положения фронта кристаллизации :

$$\delta \dot{h} = A_{11} \delta h + A_{12} \delta l ; \quad \delta \dot{l} = A_{21} \delta h + A_{22} \delta l \quad (4.1)$$

Решение системы (1) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta l &= C_1 \exp(\eta_1 t) + C_2 \exp(\eta_2 t) \\ \delta h &= C_3 \exp(\eta_1 t) + C_4 \exp(\eta_2 t) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Здесь — постоянные, определяемые начальными условиями, η_1 и η_2 — корни характеристического уравнения:

$$\eta^2 - (A_{11} + A_{22})\eta + (A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}) = 0 \quad (4.3)$$

Для устойчивости системы необходимо и достаточно выполнение следующих неравенств: $A_{11} + A_{22} < 0$, $A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21} > 0$.

При этом действительные части корней характеристического уравнения (4.3) отрицательны, и возмущения будут затухать с течением времени. Время релаксации случайных и периодических возмущений определяется выражением $\tau_r = \text{Re } \eta^{-1}_{1,2}$.

Введем угол между горизонталью и касательной к поверхности слоя: $\alpha = \frac{\pi}{2} - \psi_0$, где $\psi_0 = 110$ — угол роста [79].

Если $a = \text{const} = a_0$, то растёт плоский слой. Всякое изменение положения фронта кристаллизации l или толщины слоя h приводит к тому, что $a \neq a_0$ и заставляет слой изменять свою толщину по закону: $\delta \dot{h} = -v \frac{\partial \alpha}{\partial h} \delta h - v \frac{\partial \alpha}{\partial l} \delta l$.

Коэффициенты $A_{11} = -v \frac{\partial \alpha}{\partial h}$ и $A_{22} = -v \frac{\partial \alpha}{\partial l}$ находятся путем решения капиллярного уравнения Лапласа.

Коэффициенты A_{12} и A_{21} могут быть найдены путем решения тепловой задачи:

$$A_{12} = -\frac{\lambda_1}{L\rho sh^2(\xi_1 l_0)} \left\{ \frac{v}{2\chi_1} \xi_1 [\xi_1 l_0 ch(\xi_1 l_0) - sh(\xi_1 l_0)] (T_p - T) + \xi_1^2 [(T_p - T) ch(\xi_1 l_0) - (T_0 - T)] \right\}$$

$$A_{21} = \frac{1}{L\rho h^2} \left\{ \frac{(T_0 - T)\mu_2}{\xi_2} + \frac{\mu_1}{\xi_1 sh(\xi_1 l_0)} \left[(T_0 - T) \left(1 + \frac{v}{2\chi_1} l_0 \right) [\xi_1 l_0 ch(\xi_1 l_0) - sh(\xi_2 l_0)] + \right. \right. \\ \left. \left. + (T_0 - T) \left[\frac{1}{2} sh(2\xi_1 l_0) - \xi_1 l_0 \right] \right] \right\}, \text{ где } \xi_i = \sqrt{\frac{v^2}{4\chi_i^2} + \frac{\mu_i}{\lambda_i h}},$$

причем $i = 1, 2$ ($i = 1$ для расплава, $i = 2$ для кристалла). Здесь λ_i — коэффициент теплопроводности, L — скрытая теплота плавления, ρ — плотность, χ_i — коэффициент теплопроводности, μ_i — коэффициент теплоотдачи, T_p — температура расплава, T_0 — температура кристаллизации, T — температура окружающей среды. При формулировании задачи принято, что подложка является теплоизолятором, что обусловлено использованием верхней схемы нагрева и низкой теплопроводностью материала фольги в поперечном направлении (см. таблицу 3.1), а также вакуумной среды.

Результаты расчета зависимости времени релаксации от скорости вытягивания (рис. 4.8) показывают, что после достижения скорости 6–7 см/мин время релаксации почти не меняется, т.е. этот уровень скорости является оптимальным для проведения процесса, что подтверждается экспериментальными данными, приведенными ниже.

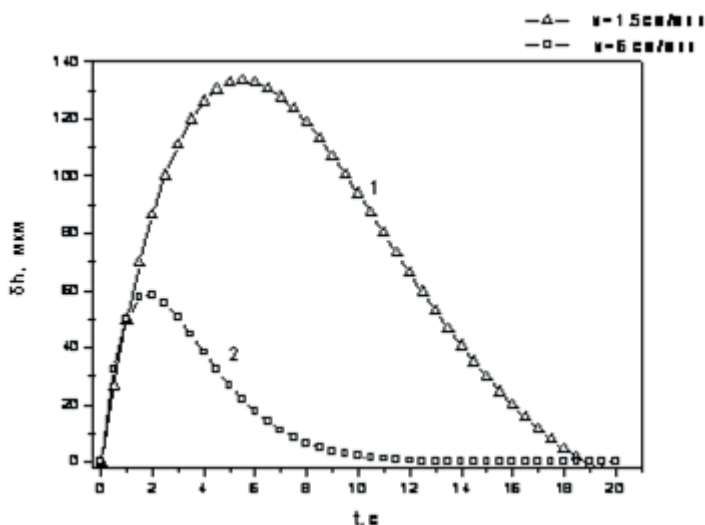


Рис.4.8. Расчетная зависимость характерного времени релаксации случайных, либо периодических возмущений процесса от скорости выращивания слоя КНФ.

Для определения зависимости амплитудно-частотных характеристик микрорельефа поверхности слоев кремния на углеродной фольге (КНФ) от скорости выращивания были проведены профилометрические измерения рельефа слоев, выращенных при скорости 1,5 см/мин и 6 см/мин (рис. 4.9) [80]. Результаты измерения колебаний координаты поверхности слоя h по мере перемещения зонда вдоль оси роста L показывают, что амплитуда колебаний плоскостности поверхности снижается при указанном увеличении скорости примерно в 5 раз и одновременно значительно увеличивается частота колебаний.

По мере увеличения скорости выращивания рельеф улучшается (рис. 4.9), но, после выхода на скорость 9 см/мин, процесс переходит в стадию дендритного роста из переохлажденного расплава (рис. 4.10). Такая структура непригодна для изготовления солнечных элементов, что означает, что линейная

скорость 6–7 см/мин является максимально возможной для данного процесса.

Проведенные расчеты и непосредственные измерения показывают, что температура на верхней и нижней плоскостях пироуплотненной плотной подложки отличается не более чем на 20 °С. При использовании сырой фольги и проведении процесса в вакууме фольга при нагреве расщепляется с образованием зазоров между слоями, являющимися теплоизолятором. Пирометрические измерения показывают, что перепад температур в этом случае достигает 200 °С и фольга не пропитывается расплавом.

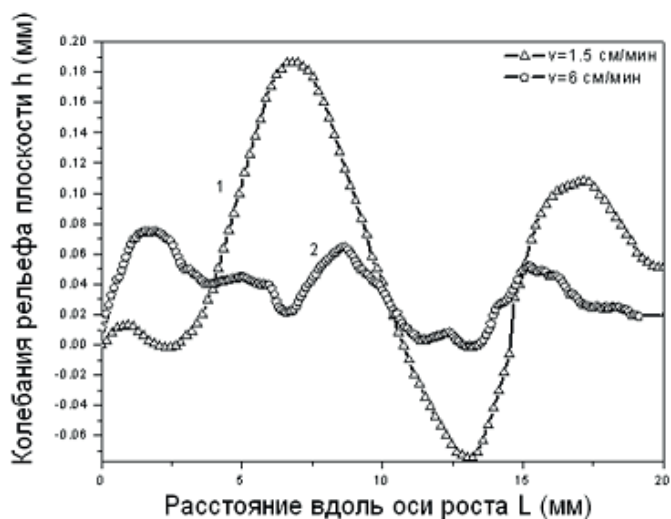


Рис.4.9. Экспериментальные результаты измерения профиля поверхности слоев кремния, выращенных при скорости перемещения подложки 1,5 см/мин (кривая 1) и 6 см/мин (кривая 2).

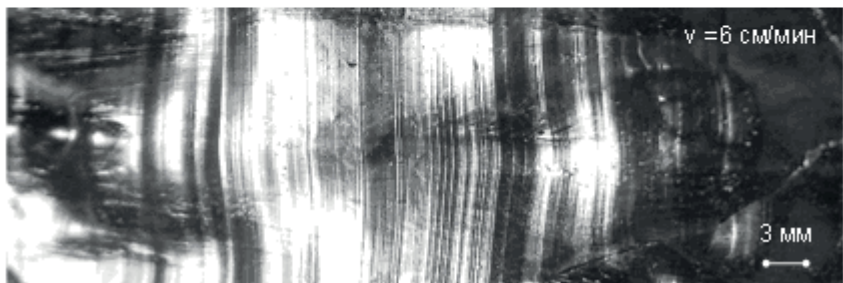


Рис.4.10. Внешний вид микрорельефа поверхности слоев кремния, выращенных при скорости 1,5 см/мин и 6 см/мин.



Рис. 4.11. При превышении скорости 9 см/мин процесс переходит в стадию дендритной кристаллизации.

Полученные данные достаточно хорошо коррелируют с результатами измерения зависимости диффузионной длины неосновных носителей заряда (электронов) L_n от линейной скорости перемещения подложки V_p (рис. 4.12). Можно видеть, что L_n заметно растет по мере увеличения скорости, но при приближении V_p к значению 9 см/мин начинается резкое снижение диффузионной длины.

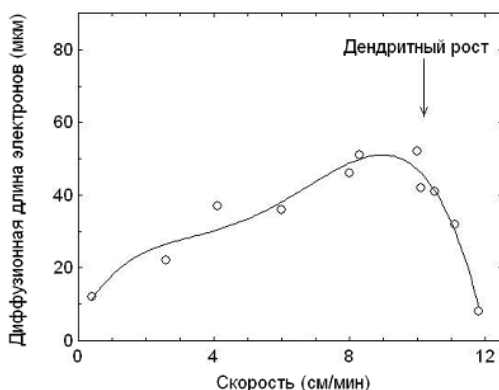


Рис.4.12. Зависимость диффузионной длины электронов в базе слоя КНФ от скорости перемещения подложки.

Эти результаты показывают, что скорость вытягивания влияет не только на качество поверхности слоя, но и на электрофизические параметры материала. При переходе в область дендритной кристаллизации наблюдается катастрофическое снижение электронного качества материала КНФ.

§ 4.5. Свойства слоев кремния на углеродной сетчатой ткани

Кристаллическая структура выращенных слоев кремния иллюстрируется рис. 4.13. Она сформирована длинными, вы-

тянутыми вдоль направления перемещения подложки зернами длиной 3–5 мкм и диаметром 0,3–0,5 мкм. Рентгеновский анализ текстуры поверхности показал, что основными ориентациями являются грани куба (100), тетраэдра (111) и, в незначительной степени, (211). Граней со сложными наборами кристаллографических индексов не обнаружено. Плотность дислокаций не превышает $(5-8) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, что намного ниже аналогичных показателей для материала, получаемого по способу RSG [67].

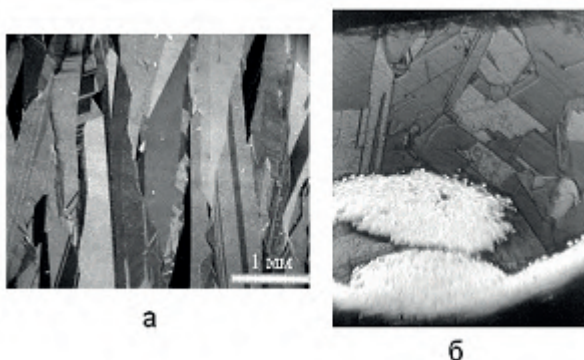


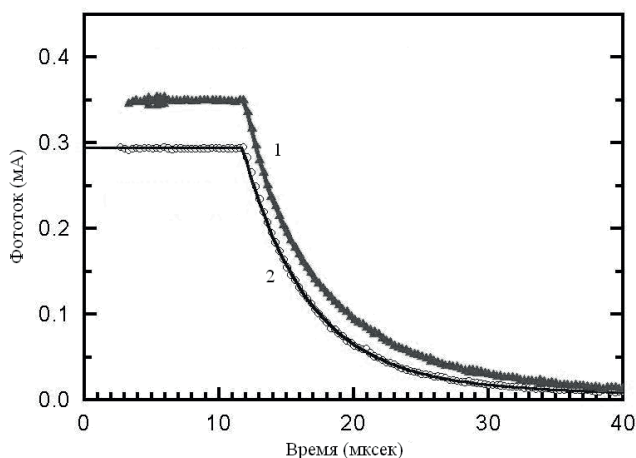
Рис.4.13. Микрофотографии выращенных слоев кремния с поверхности (а) и поперечно направлению вытягивания подложки (б).

Измерение удельного сопротивления полученных слоев кремния 4-зондовым методом при комнатной температуре дает значение 0,2 Ом · см, согласно измерениям термоэдс тип проводимости — дырочный. Таким образом, концентрация мелких акцепторных примесей (по-видимому, бора) составляет $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Для тестовых электрических измерений на полученных кремниевых слоях были приготовлены р-п переходы путем диффузии фосфора из сформированного на их поверхности фосфорного стекла. Стекло формировалось методом спрей-технологии. Для

этого, после химического травления поверхности материала в смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3$, на его поверхность наносился тонкий слой жидкой эмульсии из наночастиц SiO_2 и P_2O_5 , который после испарения растворителя выдерживался несколько минут при $450\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ для образования фосфоросиликатного стекла. Затем проводилась диффузия фосфора в течение 40 мин при $920\text{ }^\circ\text{C}$. Внешние контакты к р-п — переходу изготавливались путем точечного нанесения GaAl эвтектики. Поверхностное сопротивление полученного п-слоя составило 500 Ом/кв.крат .

На рис. 4.14 показаны временные зависимости спада фототока диодов, изготовленных из двух образцов материала (1 и 2). Измеренное таким образом время жизни неосновных носителей заряда (электронов) составило $4\text{--}6\text{ мксек}$.



*Рис. 4.14. Кинетика спада фототока диодов на основе КНТ
после импульса света;*

1 — время жизни электронов $5,5\text{ мксек}$, 2 — $4,5\text{ мксек}$.

Заметим, что полученная величина времени жизни довольно велика и вполне приемлема для изготовления солнечных

элементов. Характерное время жизни электронов, измеренное в нескольких коммерческих солнечных элементах, составило от 3 до 10 мксек.

Важно было проконтролировать однородность распределения времени жизни по поверхности образца и определить, насколько сильный вклад в рекомбинацию дают границы зерен. С этой целью определялась величина фототока, пропорционального времени жизни электронов, при его локальном возбуждении сфокусированным лазерным пучком (диаметр 7–10 мкм), сканированным по поверхности (этот метод известен как LBIC) [81]. На рис. 4.15 показаны LBIC изображения, полученные на образцах КНТ до (а) и после (б) пассивации водородом в ВЧ плазме (30 мин при 250 °С, давление 10 мБар).

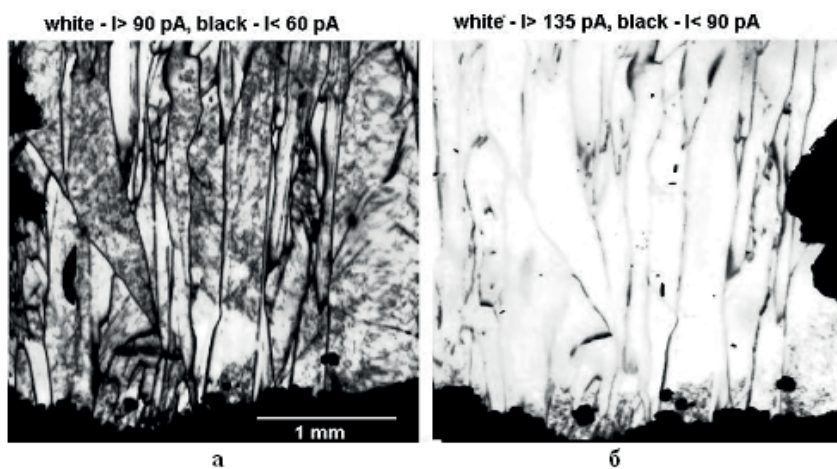


Рис.4.15. Сравнение электрофизических свойств исходного КНТ (а) и материала, прошедшего стадию водородной пассивации (б).

Основной канал рекомбинации электронов в полученном материале связан, по-видимому, с примесями переходных ме-

таллов концентрирующихся на дислокациях как в зернах, так и в межзеренных границах. Время жизни носителей заряда и, соответственно, эффективность солнечных элементов, могут быть существенно увеличены путем последовательного применения фосфорного и алюминиевого геттерирования с последующей водородной пассивацией (инженерия дефектов). На рис. 4.15 хорошо заметно, что существенный вклад в рекомбинацию носителей вносят границы зерен. Обработка в водородной плазме существенно (почти в 2 раза) уменьшает скорость рекомбинации на границах, что обусловлено пассивацией водородом глубоких электронных состояний в их областях.

На рис. 4.16 приведены темновые вольтамперные характеристики (ВАХ) коммерческого солнечного элемента (1) и p/n — структуры на основе КНТ (2).

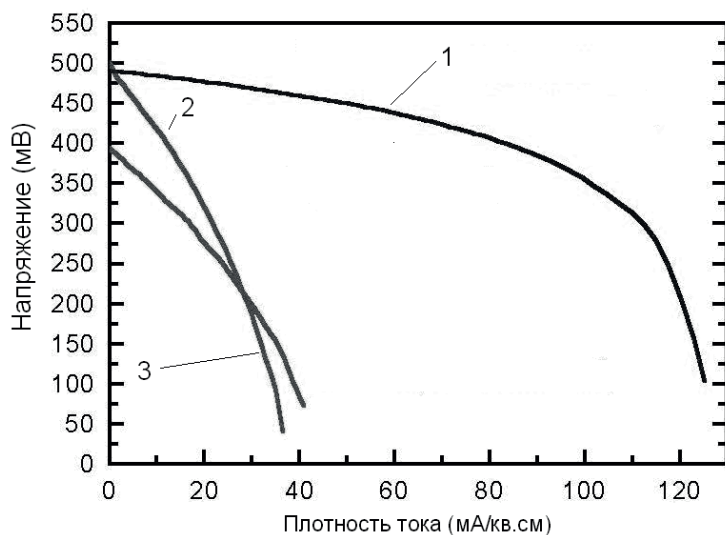


Рис.4.16. Темновые ВАХ промышленного солнечного элемента (1) и диода на основе КНТ (2). Измерения проводились при комнатной температуре.

Типичные нагрузочные характеристики солнечных элементов показаны на рис. 4.17. Видно, что КНТ элементы не уступают солнечным элементам из монокремния по напряжению при малых токах через нагрузку, однако при больших токах напряжение быстро падает, что соответствует большому внутреннему сопротивлению R_S .

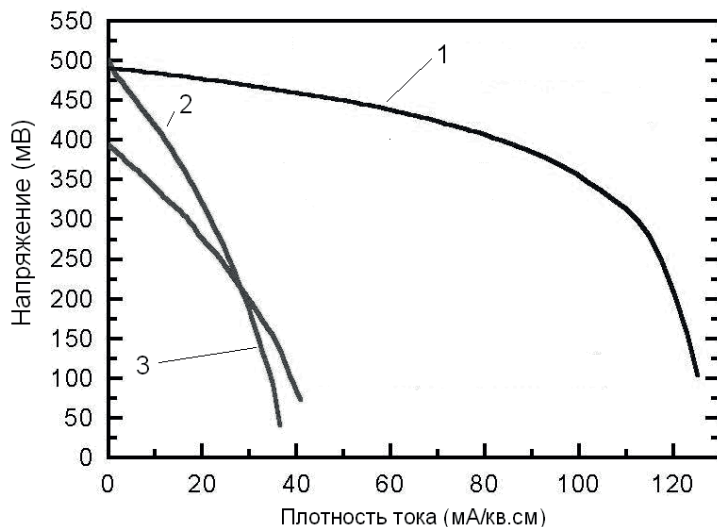


Рис.4.17. Нагрузочные ВАХ промышленного солнечного элемента 1 ($R_S = 1,1 \text{ Ом/см}^2$) и фотодиодов на основе КНТ: 2 ($R_S = 9,6 \text{ Ом/см}^2$) и 3 ($R_S = 5,6 \text{ Ом/см}^2$). Измерения проведены при комнатной температуре.

Это может быть связано с такими причинами, как отсутствие контактных сеток к n - и p - областям прибора и значительное сопротивление n -слоя. Для устранения последнего обстоятельства следует увеличить концентрацию фосфора в стекле и, возможно, время и температуру процесса диффузии.

Таким образом, разработанная технология позволяет получать материал, в основном пригодный для производства

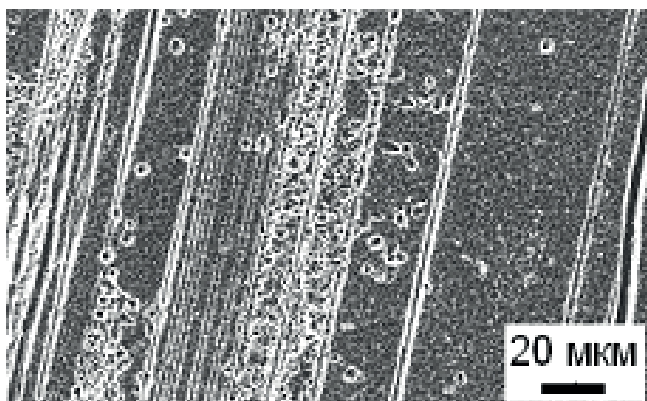
солнечных элементов. Однако, необходимо адаптировать стандартную технологию производства солнечных элементов применительно к получаемому композиционному материалу. Для этого требуется применение современных методов инженерии структурных дефектов, включая использование фосфорного и алюминиевого геттерирования и водородной пассивации.

§ 4.6. Свойства слоев кремния на углеродной фольге

В ростовых процессах использовалась гибкая углеродная фольга толщиной 200 мкм и шириной 165 мм. Плотность материала фольги $1,2 \text{ г/см}^3$. Толщина слоев кремния регулируется в пределах от 50 до 200 мкм.

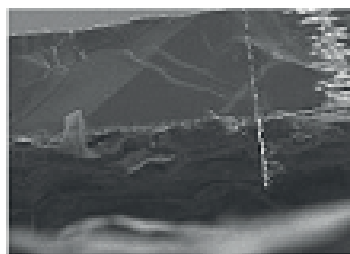
Полученный слой кремния имеет р-тип проводимости, удельное электросопротивление составляет 2–3 Ом, см на фронтальной поверхности и 0,1 Ом, см вблизи тыльной поверхности.

Структура выращенных слоев КНФ исследовалась с помощью селективного химического травления с использованием как оптической, так и электронной микроскопии. Ориентация зерен и определение типов границ проводились методом дифракции обратно отраженных электронов [82–84]. Было показано, что кремниевая лента в основном состоит из довольно крупных зерен, вытянутых вдоль направления вытягивания, ширина которых варьируется от нескольких мм до 100 мкм. Поверхность ленты совпадает с плоскостью $\{110\}$, а подавляющее большинство границ зерен является когерентными двойниковыми границами, которые вытравливаются в виде полос, параллельных $\langle 112 \rangle$. структура характеризуется двойниковыми границами, направленными вдоль оси роста (рис. 4.18 а).



а

Рис.4.18а. Типичная структура слоя КНФ (изображение в оптическом микроскопе после химического травления поверхности).



70 мкм

б

Рис.4.18 б. Электронномикроскопическое изображение поперечного сечения слоя КНФ.

Толщина барьерного слоя SiC составляет примерно 50 нм. Приведено распределение концентрации кремния по сечению слоя.

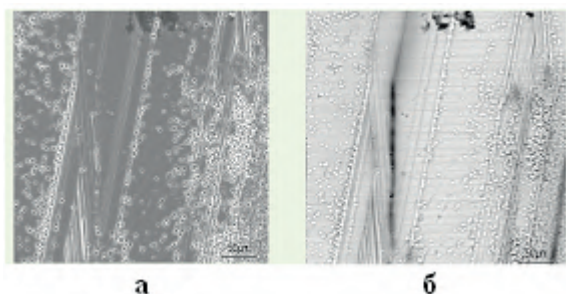


Рис.4.19. Вид поверхности слоя КНФ в отраженных электронных (а) и той же поверхности в режиме наведенного электронным лучом тока EBIC (б). Лишь одна граница демонстрирует повышенную рекомбинационную активность.

Средняя плотность дислокаций не превышает 10^5 см^{-2} . Толщина промежуточного слоя SiC между кремнием и подложкой составляет 50–80 нм. Исследования электрической активности границ зерен методом наведенного тока в растровом электронном микроскопе (рис. 4.19) [84] показало, что подавляющее большинство двойниковых границ обладает низкой рекомбинационной активностью. Заметный контраст в режиме наведенного тока дает только малая часть таких границ, а также границы со случайной ориентацией.

Подавляющая часть границ является границами двойников с ориентацией (111) и углом разориентации 60° между соседними двойниками.

Электрические свойства материала исследовались методом EBIC, барьер Шоттки формировался вакуумным напылением алюминия. Диффузионная длина неосновных носителей заряда составляет не менее 35 мкм даже в пределах зерен со значительной плотностью дислокаций.

Изготовление опытных элементов проводилось на слоях КНФ толщиной от 90 до 120 мкм. Пластины нарезались лазе-

ром на квадраты со стороной 4 см, затем слой фольги удалялся нагревом в среде $O_2 + HCl$. Дальнейшие операции включали формирование р/п перехода и металлических контактов (анти-отражающее покрытие не наносилось).

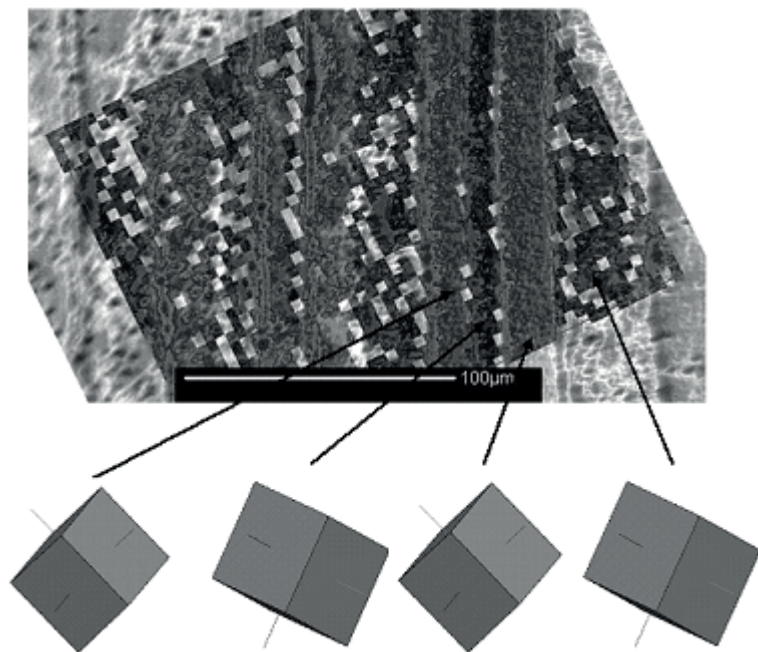


Рис.4.20. Результаты расшифровки структуры параллельных двойниковых границ в слое КНФ. Съемка проводилась в режиме дифракции отраженных электронов. Выявлены когерентные границы двух ориентаций, параллельные друг другу и ориентированные нормально к поверхности слоя кремния.

Характеристики элементов: $RS = 0,28 \text{ Ом}$, $L_n = 37 \text{ мкм}$, $FF = 0,74$, $h = 10,3 \%$, где RS — последовательное сопротивление, L_n — диффузионная длина электронов, FF — коэффициент за-

полнения вольтамперной нагрузочной характеристики (ВАХ), η — к.п.д. В случае нанесения антиотражающего покрытия к.п.д. может быть увеличен почти на 25 %.

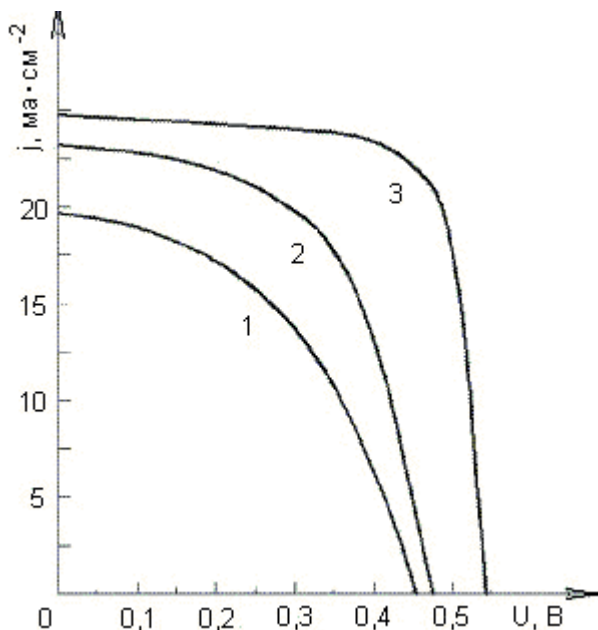


Рис.4.21. Световые нагрузочные ВАХ солнечных элементов на основе слоев КНФ

Условия имитации АМ 1,5; 40 °С. Кривая 1 — в исходной фольге 5 % пирографита (ПГ), 2 — 15 % ПГ, 3 — 26 % ПГ. Эффективность преобразования составляет: 1 — 5,4 %; 2 — 7,7 %; 3 — 10,3 %.

В заключение Главы 4 следует сделать определенные выводы. Несмотря на сложившееся к настоящему времени полное доминирование солнечного кремния, получаемого способом литья в изложницы с последующей проволоочной резкой, внутренние ресурсы снижения себестоимости кремниевых пластин уже исчерпаны. Дальнейшее развитие технологий в этой

области может быть связано как с увеличением объемов производства, так и текущих цен на поликремний. Поэтому востребованность технологий, предусматривающих получение тонких слоев кремния солнечного качества на углеродных подложках, может стать реальной уже в ближайшее время.

ГЛАВА 5

САМОСВЯЗАННЫЙ СЛОЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

§ 5.1. Карбид кремния и способы его получения

Рассмотрение свойств SiC в целом показывает, что принципиально карбид кремния не отличается от других полупроводников. Серьезное отличие состоит в необходимости применения экстремальных условий при работе с этим материалом. Это относится как к способам синтеза, так и к изготовлению приборов на его основе.

Впервые кристаллы SiC были получены Э.Ачесоном [85] в 1891 г. Для проведения синтеза в корпус из огнеупорного кирпича был введен графитовый стержень, уменьшенный по диаметру в центральной части и засыпанный смесью из порошка графита 50 масс. %, кварцитового песка 25 масс. % и поваренной соли 25 масс. %. К внешним выводам графитового электрода были подключены полюсы сварочного трансформатора. После общего нагрева корпуса газовым пламенем через электрод пропустили ток, нагрев его до 2200 °C. С тех пор до настоящего времени указанная температура (история умалчивает, каким образом Ачесон смог ее измерить) считается необходимой для синтеза SiC.

Личный опыт автора показывает, что при превышении температуры 2200 °C в рабочем объеме от 50 литров и выше, привычные конструкционные материалы начинают вести себя непредсказуемым образом, а от управляющего оборудованием оператора в этом случае требуются качества скорее сталкера, чем инженера. Использование цифровых систем автоматического управления в этом температурном интервале также крайне проблематично.

В литературе [86] существует целый ряд упоминаний о получении SiC при температурах ниже 1000 °С. Известно, что иногда кристаллы SiC вырастают за очень короткое время в процессе сублимации при температурах значительно ниже 2000 °С. Однако до сих пор существует тенденция делать упор на высокотемпературные системы.

Что сейчас действительно требуется, так это свежие идеи и новые подходы. Вместо принятого стремления искать новые и все более дорогие конструкционные материалы для увеличения температуры ростового процесса до 2500 °С следует найти радикально новый подход, который бы позволил выращивать кристаллы SiC, используя обычные конструкционные материалы.

В основе существующих способов получения монокристаллов SiC лежит работа А.Лели [87], суть которой заключается в пересублимации предварительно синтезированного порошка карбида кремния на подложке из того же материала.

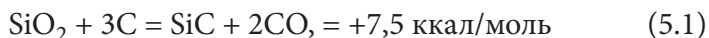
NORTON — процесс [88] является одним из вариантов метода [87], основное его отличие состоит в том, что исходными продуктами служат элементарный кремний и углерод, а синтез SiC протекает непосредственно в реакционной зоне.

Мировыми лидерами в производстве монокристаллов карбида кремния являются в настоящее время CREE Inc. (США) и Infineon Technologies (ФРГ). В России достаточно серьезные результаты в этой области получены в организациях, сосредоточенных в Санкт-Петербурге: ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, ЛЭТИ им. Ульянова (Ленина), Институт проблем машиноведения РАН.

§ 5.2. Новый способ непрерывного выращивания слоя самосвязанных кристаллитов SiC

Базовым промышленным способом получения карбида кремния из элементов продолжает оставаться способ Ачесона

карбоэлектротермического восстановления кремнезема. При его осуществлении источником кремния является двуокись кремния SiO_2 . Синтез протекает в соответствии с реакцией:



Материал, получаемый по процессу Ачесона, пригоден для использования в качестве абразива. Для применения в электронной промышленности необходимо осуществить ряд дорогостоящих стадий его переработки, включая выращивание монокристаллов.

Синтез SiC по прямой реакции $\text{Si(L)} + \text{C} = \text{SiC}$ позволяет получать композиционные материалы, в составе которых присутствует SiC, но их использование в промышленности возможно лишь в качестве конструкционных элементов или нагревателей [89].

Если до сих пор (см. § 1.1) возникновение кристаллов SiC на поверхности профилированных кристаллов кремния считалось одним из главных факторов снижения электронного качества солнечного кремния, то почему нельзя использовать достаточно детально исследованные механизмы образования SiC для создания способа их целенаправленного выращивания с использованием тех же механизмов?

Ниже описан новый способ непрерывного выращивания слоя самосвязанных кристаллов SiC на поверхности движущейся гибкой графитовой фольги, а также структурные характеристики и физические свойства получаемого композиционного материала.

Экспериментально обнаружено, что линейная скорость роста кристаллов может достигать 1,5 мм/сек. Синтезируемые кристаллы связаны между собой и углеродной подложкой.

Принципиальная схема непрерывного выращивания слоев SiC в вакууме приведена на рис. 5.1. В качестве подложки используется гибкая графитовая слоистая фольга ТРГ толщиной 200 мкм,

шириной до 160 мм и плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$. Коэффициент газопроницаемости фольги для воздуха равен $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Поступающая с подающей бобины 2 лента фольги 3 в узкой реакционной зоне покрывается слоем кристаллитов карбида кремния 7, прорастающим внутрь фольги. Используется аномально высокая скорость перемещения подложки, достигающая 2,5 м/мин. В графитовом капиллярном питателе 4 содержится расплавленный кремний, контактирующий с подложкой. При проведении длительного процесса пополнение убыли расплава производится из вибрационного питателя 6. П-образный резистивный нагреватель 5 выполнен из графита и размещен над плоскостью фольги.

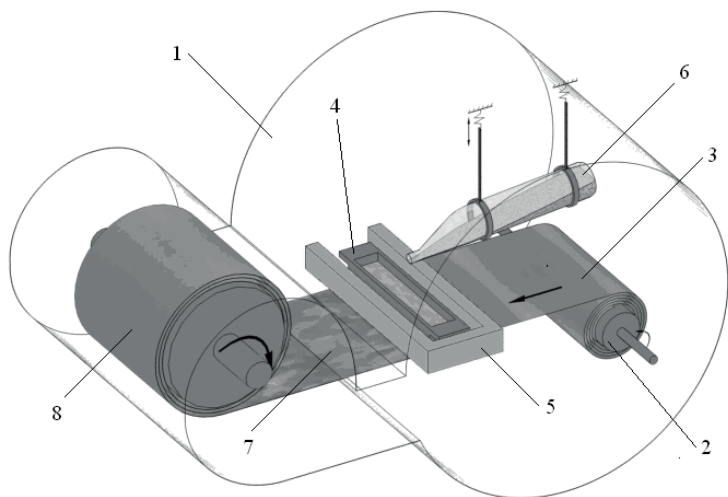


Рис.5.1. Технологическая схема способа выращивания самосвязанного слоя кристаллитов карбида кремния на поверхности углеродной фольги.

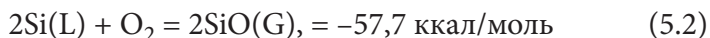
1 — герметичная камера, 2 — подающая бобина, 3 — углеродная фольга, 4 — капиллярный питатель, 5 — нагреватель, 6 — вибрационный питатель кремния. 7 — слой карбида кремния, 8 — приемная бобина.

Для объяснения механизма выращивания кристаллов SiC рассмотрим общую схему газотранспортных процессов, символически показанную на рис. 5.2.

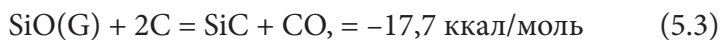


Рис.5.2. Схема, поясняющая причины возникновения кристаллов карбида кремния в рассматриваемом процессе.

При высокой скорости перемещения фольги поверхность расплава кремния касается фольги, но ее смачивания расплавом не происходит. Образование кристаллов SiC при температуре, не превышающей 1700 К, можно объяснить следующим образом. Содержащийся в атмосфере ростовой камеры кислород (разрежение на уровне 15 Па) при взаимодействии с расплавом образует SiO по реакции:



Другим источником кислорода является воздух, «взрывным» образом выделяющийся из материала фольги при ее фактически мгновенном нагреве. Продолжительность пребывания фольги в реакционной зоне составляет примерно 100 мсек. Поступающий из воздуха азот легирует растущие кристаллы SiC, придавая им электронный тип проводимости. Моноокись кремния SiO вступает в реакцию:



приводящую к образованию кристаллов SiC. Образующаяся на внешних и внутренних поверхностях фольги по реакции (5.3) моноокись углерода CO возвращается к расплавленному кремнию, вновь приводя к образованию SiO и SiC по реакции:



Верная расстановка акцентов при определении причин образования кристаллов SiC на поверхности фольги невозможна без учета транспортной роли SiO в процессе переноса углерода в расплав через газовую фазу. Образно говоря, SiO, выделяющаяся по реакции (5.2), отщепляет углерод (в виде CO) с поверхности фольги по реакции (5.3), а CO, взаимодействуя с расплавом, образует по реакции (5.4) SiC и вновь моноокись кремния.

Температурная зависимость электропроводности полученного материала определялась в интервале температур от комнатной до 1450 К. Пластины материала размерами 6 мм 60 мм фиксировались 4 прижимными контактами из плотного графита к подложке из муллитовой керамики тех же поперечных размеров и подвергались нагреву в динамическом вакууме в диапазоне температур от комнатной до 1450 К. Измерения выполнялись 4-зондовым методом в вакууме на стабилизированном постоянном токе силой 200 мА. Для нагрева использовался внешний графитовый нагреватель.

§ 5.3. Структурные и физические свойства нового композита

На рис. 5.3 а приведено электронномикроскопическое изображение поперечного среза полученной структуры. Темный

контраст относится к фольге графита, более светлый, — к карбиду кремния. Внешне карбид кремния выглядит как крупнозернистый поликристалл.

Рис.5.3 а. Вид поперечного излома полученной структуры. Кристаллиты SiC размерами до 200 мкм врастают в графитовый материал фольги с аномально высокой скоростью.

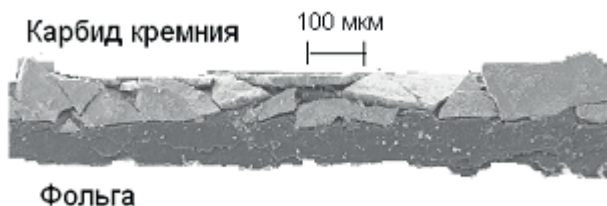


Рис.5.3 а. Вид поперечного излома полученной структуры. Кристаллиты SiC размерами до 200 мкм врастают в графитовый материал фольги с аномально высокой скоростью.

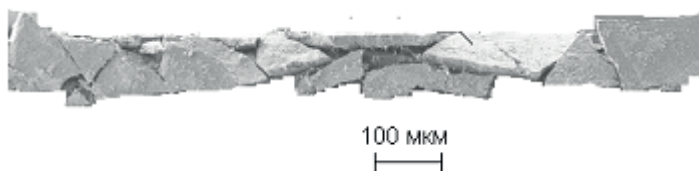


Рис.5.3 б. Вид того же образца после удаления свободного углерода термическим окислением.

Однако, изображение высокого разрешения фронтальной поверхности слоя SiC (рис. 5.3 в) показывает, что она состоит из набора частиц размером ~ 100 нм, соединенных между собой и образующих микроструктуру в виде хаотически ориентированных пластинок.

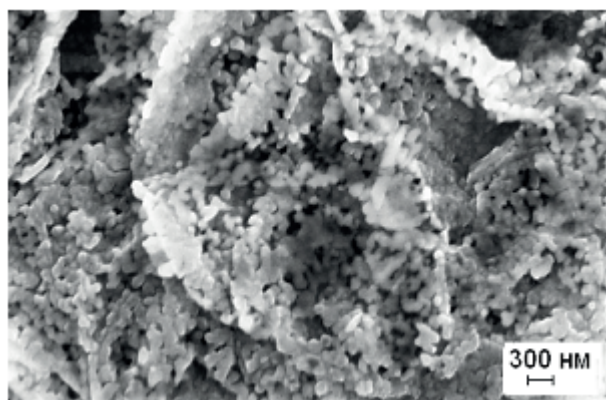


Рис.5.3 в. Электронномикроскопическое изображение фронтальной поверхности свежевращенной структуры SiC/фольга.

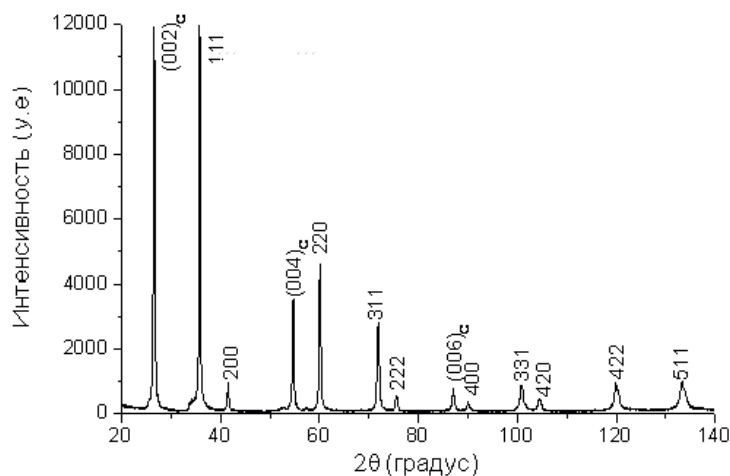


Рис.5.4. Спектр дифракции рентгеновских лучей на полученном слое SiC.

На рис. 5.4 приведен рентгеновский дифракционный спектр полученного карбида кремния. Материал соответствует кубической структуре «Moissanite-3\ITC\RG» с пространственной группой симметрии F43m и параметром решетки $a = 0.43589$ нм. Дифракционные рефлексы полученного карбида кремния значительно уширены по сравнению с эталоном. Такое уширение может быть обусловлено как наноскопичностью кристаллов, так и микронапряжениями в них или областях их раздела. Численная обработка дифракционных спектров по методу Вильямсона и Холла [90] показала, что средний размер регулярных кристаллитов не превышает 25 нм, а локальные микродеформации решетки составляют 0,5 %. Сравнение рентгеновских дифракционных данных с SEM изображением рис. 5.3 б приводит к выводу, что каждый такой сферический кристаллит состоит из набора нанокристаллов размером $\sim 20\text{--}25$ нм, связанных границами, в пределах которых и происходит изменение периодов решетки.

С целью сравнения электрических характеристик исходной графитовой фольги и полученного композиционного материала было проведено измерение температурной зависимости их проводимости в идентичных условиях. Данные приведены на рис. 5.5.

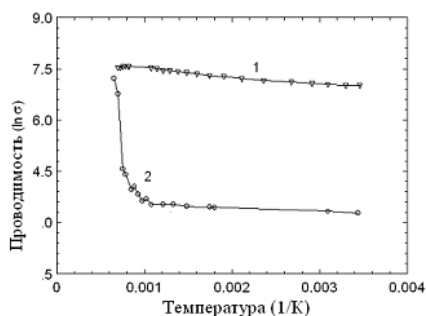


Рис.5.5. Температурная зависимость электропроводности материала графитовой фольги 1 и сэндвича «карбид кремния на фольге» 2.

Поведение материала фольги (кривая 1) в основном характерно для традиционного графита. Резкое увеличение проводимости при нагреве нового материала и кремния объясняется их переходом в область собственной проводимости. Этот переход для нового материала (кривая 2) начинается при температуре на 400 К более высокой, чем для кремния. Примерные оценки энергии термоактивации E_a , полученные путем обработки зависимостей $D \ln s = - (E_a / 2k_B) D T^{-1}$, где k_B — константа Больцмана, дают значения 3,2 эВ для структуры SiC/фольга.

Следует отметить, что данные кривой 2 характеризуют не собственно материал полученного слоя SiC, а сэндвич-структуру SiC/фольга, т.е. терморезистор на его основе. После тщательного удаления углеродной компоненты из композиционного материала путем термического окисления удельное электрическое сопротивление слоя SiC увеличивается более чем в 1000 раз. Однако, проведение аналогичных измерений температурной зависимости проводимости выделенных после окисления слоев SiC не было выполнено в связи крайне их высокой хрупкостью и связанных с этим трудностями приготовления достаточно больших для подключения контактов образцов.

Дополнительно была исследована фотолюминесценция (ФЛ) полученных слоёв SiC.

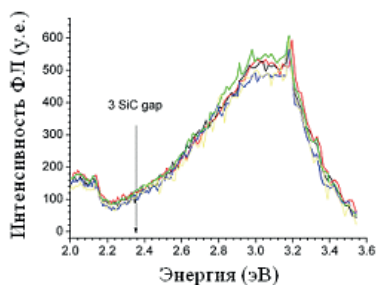


Рис.5.6. Спектры фотолюминесценции слоя карбида кремния на фольге.

Спектры ФЛ, полученные при температурах от 10 К до 120 К (He-Cd лазер интегральной мощностью 5 мВт, длина волны возбуждения 325 нм), приведены на рис. 5.6 (стрелка 3 SiC гар символически показывает энергетический уровень кубического SiC) и демонстрируют слабую зависимость от температуры и пик спектральной интенсивности при энергии 3,2 эВ.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают кубическую природу полученных кристаллов SiC, тогда как данные измерений температурной зависимости проводимости и фотолюминесценции характерны для α-SiC. Это противоречие можно объяснить лишь тем, что первичные крупные кристаллы (рис. 5.3 а) и вторичные наноразмерные кристаллы (рис. 5.3 в) относятся к различным политипам SiC и механизмы их роста также различаются.

Таким образом, возможен способ быстрого выращивания кристаллических слоев самосвязанного карбида кремния на поверхности графитовой фольги. Реализация способа позволяет получать композиционный материал большой площади с полупроводниковыми характеристиками.

В отличие от процесса Ачесона, поставщиком кремния для синтеза его карбида является не расплав SiO₂, а пар SiO. Гетерофазный характер протекающих процессов обуславливает аномально высокую скорость роста кристаллов SiC, достигающую 1,5 мм/сек. Выявленные у полученного материала полупроводниковые свойства позволяют рассчитывать на его применение в производстве приборов силовой электроники.

Другим перспективным применением может быть изоляция продуктов деления ядерного горючего. Достаточно давно в США [91] были выполнены исследования по защите микрочастиц делящегося урана слоями карбида кремния, заключенными между двумя слоями пироуглерода. Каждый защитный слой имеет свое назначение. Внутренний слой пироуглерода

предназначен для компенсации изменений размеров ядра шарика; одновременно он снижает уровень взаимодействия продуктов деления урана с карбидом кремния. SiC с его высокой прочностью, устойчивостью против облучения и физической непроницаемостью служит для удержания в изолированном виде продуктов деления. Наружный слой пироуглерода компенсирует тангенциальное сжатие слоя SiC при нагреве.

Подобная защита прошла успешные испытания при температуре до 1250 °C в течение нескольких лет.

В наши дни актуальной проблемой является безопасное захоронение отработанных компонентов ядерного топлива. Для этих целей производятся капсулы из силицированного графита. Не исключено, что такая задача может быть решена многократно более дешевым способом, если использовать рассмотренный здесь листовой композит SiC/фольга как внутренний защитный слой капсул для хранения таких отходов.

Еще одним возможным применением нового материала является маскировка от радиоизлучения. Известен радиопоглощающий материал [92], образованный слоем микрокристаллов SiC, прикрепленных к поверхности металлической пластины с помощью этилен-пропиленового каучука. Средние размеры частиц SiC составляют 4–40 мкм, их содержание в материале — 15–45 об. %, толщина слоя — примерно 1 мм. Способ получения материала включает смешивание исходного порошка SiC с органическим раствором на основе этилен-пропилена и его полимеризацию на металлической пластине. Полимеризованный каучук электрически изолирует кристаллы SiC друг от друга. Подобный материал может использоваться для поглощения радиоизлучения вследствие способности SiC к быстрой поляризации. При условии взаимной электрической изоляции микрокристаллов SiC энергия внешнего излучения поглощается материалом и в значительной степени превращается в тепловую.

Фиксирование порошка SiC к поверхности металлической пластины каучуком ограничивает предельную температуру эксплуатации материала значением 60 °С.

Для радиомаскировки таких элементов, как компоненты двигателей летательных аппаратов, необходимы материалы, выдерживающие температуру, достигающую 1200 °С.

Результаты определения коэффициента отражения излучения от поверхности композита SiC/фольга показывают значительное его преимущество перед медью.

Более скромным, но уже реализованным на практике, является использование описанного материала в качестве абразивного для высококачественной полировки твердых материалов. На рис. 5.7 приведены результаты сухой полировки этим материалом монокристаллического кремния. Изображение выполнено с помощью атомно-силового микроскопа и показывает, что шероховатость поверхности кремния находится в пределах 1–2 нм, что полностью соответствует результатам, получаемым в промышленности при использовании алмазных абразивов.

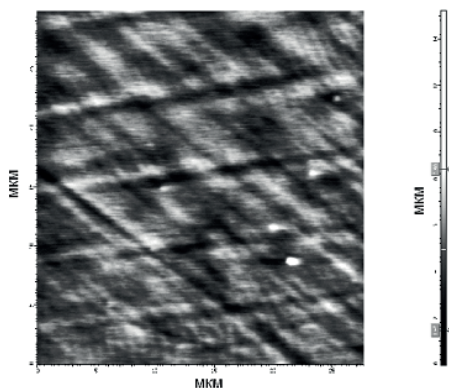


Рис.5.7. Картина поверхности монокристалла (001) кремния, отполированного с помощью слоя карбида кремния на графитовой фольге.

ГЛАВА 6

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД И НАНОАЛМАЗЫ

§ 6.1. Введение в проблему синтеза алмазов и нанокристаллического углерода

Впервые в СССР детонационный синтез алмазов был осуществлен в 1962 г. К.В.Волковым, В.В.Даниленко и В.И.Елиной в ВНИИТФ (г.Снежинск). Для более подробного ознакомления с историей вопроса читателю следует обратиться к работам [93–98].

Серьезная государственная поддержка развития этих работ была обусловлена следующими обстоятельствами:

а) по окончании второй мировой войны продолжали накапливаться сверхнормативные запасы армейской взрывчатки, утилизация которой с получением при этом экономически обоснованного полезного результата являлась крайне желательной;

б) необходимо было обеспечить занятость трудоспособного населения многих закрытых городов СССР без проведения болезненных процедур конверсии производств;

в) машиностроению и стремительно зарождавшейся электронной промышленности требовались синтетические алмазы и другие сверхтвердые материалы.

Дальнейшее развитие производств в указанной области подтверждает, что принятые в тот период решения были, безусловно, верными.

Способы синтеза алмазов были разработаны более чем 10 коллективами исследователей, в том числе во ВНИИТФ (г. Снежинск), Институте гидродинамики СО АН СССР (г. Новосибирск), НПО «Алтай» (г. Бийск), ВНИИЭФ (г. Саров),

«Электроприбор» (г. Лесной), «Завод пластмасс» (г. Копейск). Опытное-промышленное производство детонационных алмазов было развито в конце 80-х годов [99–104]. Исходным сырьем являлся углерод, входящий в состав взрывчатых веществ. Высокие давление и температура, необходимые для образования структуры алмаза из атомов углерода, достигались в процессе взрыва. Короткое время взрыва и скоростное охлаждение продуктов детонации определяли малый размер алмазных образований. Суть метода: детонационное разложение смеси мощных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом с образованием твердых продуктов детонации, среди которых, помимо сажи и нанографита, образуется до 5 % наноалмазов (другое название: «ультрадисперсные алмазы», УДА). Как правило, использовалась смесь тротила с гексогеном ТГ-40 с добавками и проводились подрывы различной мощности в герметичных камерах. Обогащение наноалмазов из сырья (детонационной шихты) проводится путем растворения неалмазных форм углерода в азотной кислоте. В настоящее время главным производителем чистовых наноалмазов является СКТБ «Технолог» (г. Санкт-Петербург). Типичные наноалмазы имеют округлую форму с диаметром от 3 до 6 нм; их сухой порошок характеризуется удельной поверхностью до 300 м²/г.

Кроме детонационного способа известны и другие, в частности, методы химической кристаллизации алмазных пленок из газовой плазмы низкого давления, содержащей ионы углерода [105–109]. Развитие методов химической кристаллизации, позволяет рассчитывать, что уже в ближайшее время алмазные CVD пленки будут использоваться в твердотельной электронике в качестве холодных катодов и тепловых радиаторов микросхем, а позднее, — в медицине и фармакологии в качестве компонентов препаратов для тест-диагностики и послеоперационной поддерживающей терапии.

Пленки алмаза могут быть получены в условиях, когда скорость роста алмаза намного выше скорости роста графита. Это возможно в присутствии травителя, который не действует на алмаз, но газифицирует зародыши графита. Показано, что таким травителем может быть атомарный водород. Кроме того, в плазму во время осаждения алмазной пленки можно вводить различные соединения для изменения характеристик пленки. В настоящее время удается наращивать пленки алмаза на различных подложках в установках, где для создания газовой плазмы используют накаливаемые металлические нити, на поверхности которых ионизируется углеводород, и СВЧ-разряд [110]. Площадь пленок ограничена лишь размерами активной зоны установки.

Для повышения технико-экономических показателей планируется 20-кратное увеличение мощности и разности электрических потенциалов, но конструкции известных реакторов с генератором СВЧ плохо приспособлены к масштабированию.

Различают три типа методов осаждения алмазных пленок: химическая транспортная реакция, электрическая и термическая активации газовой фазы. Общим для всех трех методов является сходный состав газовой фазы, включающей как ростовые, так и травящие компоненты: углеводородные частицы (молекулы, ионы, радикалы) и водород (атомарный и молекулярный). Такими методами можно выращивать пленки на подложках никеля или кремния. Температура подложек составляет от 600 до 1200 °С, а давление в газовой фазе не превышает 50 Торр. Максимум скорости роста пленки с возрастанием давления смещается в область более высоких температур. Атомарный водород не только газифицирует неалмазные формы углерода, но и благоприятствует образованию на растущей поверхности адсорбционных комплексов с тетраэдрической координацией атомов.

§ 6.2. Синтез нанокристаллического углерода путем пиролиза метана в электрическом поле

В последнее время активно развиваются многочисленные методы получения алмазов и алмазоподобных пленок углерода путем пиролиза углеводородов.

Недавно было опубликовано сообщение [111] о выращенном таким образом желтом алмазе хорошего оптического качества весом 2,3 карата. Время процесса выращивания составило 25 часов, что вряд дает основания рассчитывать на экономическую эффективность производства относительно крупных алмазов подобными способами.

Общим признаком всех относительно новых способов является использование электрического поля на стадии распада молекулы метана или иного углеводородного соединения. Наиболее близкими к рассматриваемому в данной работе способу получения алмазоподобных пленок являются способы BEN (bias-enhanced-nucleation) и BEG (bias-enhanced-growth) [112]. По сути это один способ: на стадии BEN проводят образование плотно размещенных по поверхности подложки зародышей алмазной фазы при относительно низких значениях потенциала смещения и плотности тока, на следующей стадии эти значения увеличивают и в течение большего периода времени выращивают кристаллы со столбчатой структурой.

На первом этапе настоящей работы исследовалась возможность получения CVD пленок углерода при пиролизе метана в электрическом поле с использованием простой реакционной ячейки. Задачами работы являлись оценка работоспособности предложенной схемы синтеза, а также краткая характеристика структуры и микротвердости пленок, определяющих их прикладное значение.

Принципиальная схема устройства для синтеза углеродной пленки на подложке кремния приведена на рис. 6.1 [113].

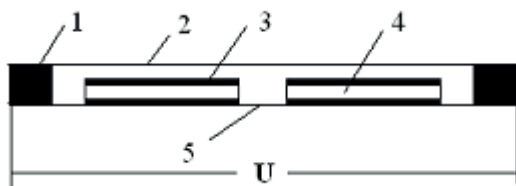


Рис.6.1. Принципиальная схема получения пленок композиционного углеродного материала на поверхности подложек.

1 — прокладка из графита, 2 — верхняя углеродная пластина, 3 — растущая пленка, 4 — подложка кремния, 5 — нижняя углеродная пластина. U — напряжение электропитания.

Подложки 4 из монокристаллического кремния помещаются в зазор между двумя горизонтальными пластинами 2 и 5 из гибкой углеродной фольги, разделенными графитовыми прокладками 1. Величина зазора между пластинами составляет ~ 1 мм. Камера с устройством откачивается до 10^{-2} Торр, затем на пластины подается переменное напряжение, не превышающее 15 В, в результате чего по пластинам пропускаются параллельные токи, что приводит к нагреву подложек до температуры 1270–1420 К. За счет падения напряжения на прокладках 1 между верхней и нижней пластинами возникает разность потенциалов, достигающая ~7 В, что соответствует напряженности электрического поля между пластинами на уровне ~ 10^{-2} В/мкм. Затем в реакционную камеру подается метан под давлением ~ 20–30 Торр. Вследствие высокой температуры CVD ячейки и отсутствия вблизи ее элементов протретой тепловой изоляции распад молекул метана протекает в одну стадию:



Под действием электрического поля ионы углерода и атомы водорода перемещаются в противоположных направлениях, приводя к нанесению слоев углерода 3 на подложки 2.

Условия осаждения углерода нетрудно рассчитать. В качестве основного уравнения, описывающего процесс синтеза, выберем следующее:

$$ma = 4 qE, \quad (6.2)$$

где m — масса иона углерода, a — его ускорение на разгоне между верхней пластиной и подложкой, q — заряд электрона, E — напряженность электрического поля. Отсюда получаем: ускорение a иона углерода составляет $3 \cdot 10^{11}$ м/сек², время разгона $t = 10^{-7}$ сек, приобретенная скорость $v = 2,6 \cdot 10$ м/сек, импульс иона $p = 5,2 \cdot 10^{-22}$ кг м/сек. Если предположить, что торможение иона происходит на 2 межатомных расстояниях кристалла подложки, то в этом случае расчетное время торможения $t_1 = 3,1 \cdot 10^{-14}$ сек, а сила торможения $F = 1,7 \cdot 10^{-8}$ н. Предполагая далее, что эта сила приложена к области с радиусом порядка 5 межатомных расстояний, получаем давление $P = 1,33$ ГПа. Размер данной области выбран равным экспериментально наблюдаемому размеру нанокластеров, определенному методом рентгеновской дифракции [113].

Можно также получить оценку температуры, до которой разогревается зона, соответствующая предполагаемому размеру нанокристалла. Ион углерода в электрическом поле приобретает энергию $7,6 \cdot 10^{-18}$ Дж. Предполагая, что приобретенная энергия выделяется в синтезируемом кластере углерода, содержащем примерно 1000 атомов, получаем дополнительный по отношению к подложке нагрев около 1000 К (энергия $1,4 \cdot 10^{-20}$ Дж соответствует температуре 1000 К).

При сравнении таких объективно измеряемых параметров процесса как напряженность поля E и плотность j про-

текающего между анодом и катодом тока обращает на себя внимание значительное различие между данными, полученными в настоящей работе, и опубликованными в работе [112] (в скобках): $E = 0,02$ В/мкм (3.6 В/мкм) и $j = 75$ мкА/см² (325 мкА/см²). Оценки плотности заряженных частиц в разряде на основе известной плотности тока в нашем случае дают значения менее 10^8 см⁻³, что является недостаточным для формирования сплошной алмазной пленки. По-видимому, результатом бомбардирования подложки ионами углерода является создание центров зародышеобразования, а основной процесс формирования пленки протекает по другим механизмам. Размеры кластера ограничены областью, где давление и температура достаточно высоки. Мы полагаем, что именно в этих областях при оцененных условиях происходит локальный рост нанокластеров нового материала, структура которого описана ниже. Оценки плотности тока, размеров нанокластеров и скорости роста пленки (до 50 мкм/час) качественно согласуются с предложенной нами моделью роста.

Полученные по изложенной выше методике пленки механически отделялись от подложек и исследовались методами дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Данные по спектрам комбинационного рассеяния света на этих пленках приведены в работе [89].

На рис. 6.2 приведены рентгеновские дифракционные спектры, полученные на углеродной пленке, порошке из этой пленки, и чистом графите. В качестве подложки использовалась монокристаллическая пластина кремния диаметром 150 мм с ориентацией поверхности (001). Следует указать, что после механического отделения пленок подложки могут повторно использоваться неограниченное число раз.

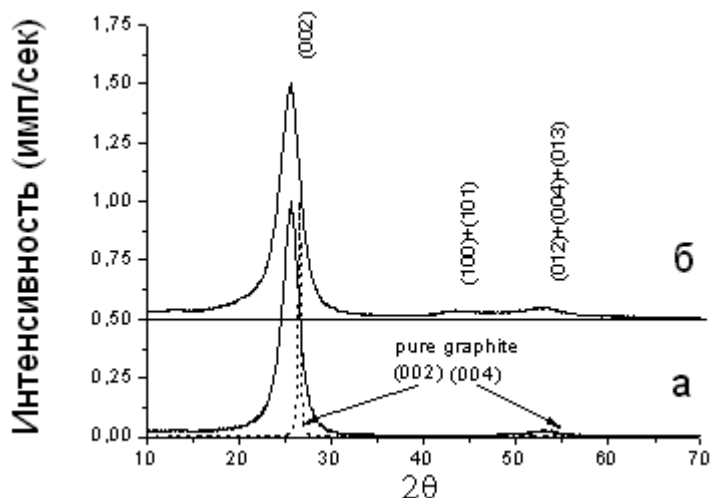


Рис.6.2. Рентгеновские дифракционные спектры пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле на подложке монокристаллического кремния.

(а) — спектр единичной пленки; (б) — спектр порошка, полученного в результате измельчения пленок (штриховой линией выделен спектр эталонного графита).

Особенностями дифракционного спектра от пленки являются наличие отражений только от плоскостей, параллельных плоскости пленки, значительная ширина рефлексов, смещение рефлексов в малоугловую область дифракционных углов по отношению к рефлексам чистого графита и отсутствие галообразных рефлексов, ответственных за аморфное состояние углерода.

Особенностью дифракционного спектра порошка кроме значительной ширины рефлексов и их смещения в малоугловую область углов дифракции является отсутствие отражений, ответственных за алмазную структуру. Исходя из статистики фонового рассеяния, можно уверенно говорить об ограничении концентрации возможных алмазных выделений в пределах 3–5 % от общей массы графитоподобного углерода.

Как известно [115], степень совершенства структуры графитоподобных материалов определяется параметром графитизации g , характеризующим расстояние между слоями $d_{002} = 0.344(1-g) + 0.335g$.

Если $d_{002} = 0.335$ нм (межплоскостное расстояние в хорошо упорядоченном графите), считается, что степень графитизации равна 1. При увеличении d_{002} степень графитизации снижается. Предельное значение $d_{002} = 0.344$ нм, при котором $g = 0$, выбрано на основе анализа большого числа экспериментальных работ. Положение дифракционной линии (002) на рисунке соответствует межплоскостному расстоянию $d_{002} = 0.348$ нм. Последнее означает, что структура полученного углерода значительно отличается от структуры графита.

Графическая обработка дифракционных спектров полученных углеродных пленок по методу Вильямсона и Холла [90] показала, что ответственными за уширение рефлексов являются как размер областей когерентного рассеяния, так и изменение параметров решетки внутри этих областей. При этом оказалось, что средний размер кристаллитов углерода в направлении оси «с» $\langle D \rangle \approx 7$ нм, локальное изменение параметра «с» $\Delta c \approx \pm 0.22 \text{ \AA}$, что характеризует пленки как сильно дефектные.

Прямое изображение в просвечивающем электронном микроскопе [89] регистрирует скопления хаотически ориентированных нанокристаллов.

На рис. 6.3 показано топографическое изображение такой пленки, полученное в сканирующем электронном микроскопе SUPRA 50V. Полученный контраст в научной литературе получил название шагренового и наблюдается при использовании различных методов синтеза пленок углерода путем пиролиза углеводородов.

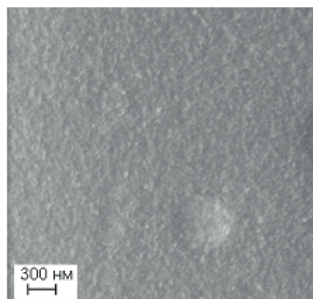


Рис.6.3. Изображение поверхности пленки в сканирующем электронном микроскопе.

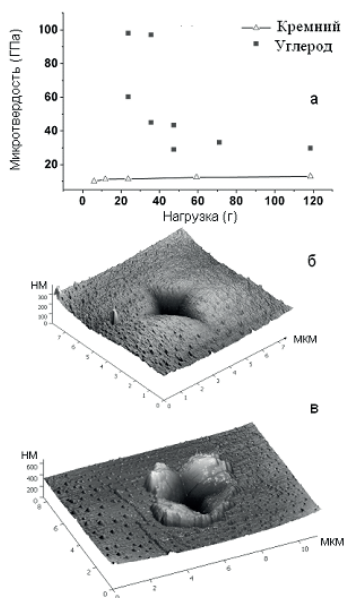


Рис.6.4. Зависимость микротвердости (по Виккерсу) от нагрузки на индентор (а) и вид отпечатков микроиндентора, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии на углеродной пленке (нагрузка на индентор — 6 г) (б) и кремнии (нагрузка — 24 г) (в).

На рис. 6.4 приведены зависимость микротвердости пленок от нагрузки (а) и вид отпечатков микроиндентора, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, на углеродной пленке толщиной 10 мкм (б) и ее кремниевой подложке (в). Видно, что при больших нагрузках твердость пленки и подложки сопоставимы. Однако при нагрузках, меньших 30 г, твердость пленки резко возрастает, достигая значений порядка 70 ГПа. Это свидетельствует о том, что глубина проникновения индентора при нагрузках < 30 г ниже толщины пленки и вычисляемое значение твердости приближается к твердости пленки.

Следует обратить внимание на то, что значения нагрузки на индентор для отпечатков, полученных на пленке и на подложке кремния, отличаются в 4 раза, а их размеры сопоставимы. Кроме того, на подложке кремния хорошо видны «навалы» вокруг отпечатка, образующиеся за счет выноса материала на поверхность. В случае пленки следов пластической деформации не наблюдается. Это свидетельствует о существенном различии механизмов деформации этих материалов.

Приведенные данные в основном соответствуют значениям твердости, полученным на CVD алмазных пленках П.Хессом [116]. Ясно, что основной особенностью рассматриваемого материала является наличие большого числа дефектов. Эти дефекты приводят к аномальному увеличению параметра решетки в направлении оси «с» и стратификации структуры перпендикулярно плоскости «с» на нанопакеты толщиной ~ 7 нм.

Можно предположить, что взаимное смещение этих пакетов по нормали к пленке (вдоль оси «с») препятствует их скольжению вдоль базисной «a-b» плоскости, приводя к значительному увеличению механической прочности. Ситуацию можно сравнить с увеличением жесткости металлов при так называемом «наклепе». Отличием является только тип дефектов. В металлах это дислокационные сетки, в углеродных пленках, полученных

при пиролизе метана в электрическом поле, это стенки соседних нанопакетов.

Полученные данные указывают на существенные отличия структуры и свойств пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле, от обычных слоев пирографита.

Очевидными недостатками разработанного метода являются недостаточная энергия ионов углерода и отсутствие возможности влиять на нее.

§ 6.3. Интенсификация процесса получения нанокристаллического углерода

При разгоне иона C^{-4} в электрическом поле его импульс $p = (8qm U)^{1/2}$, а энергия: $W = 4q U$, где U — разность потенциалов между электродами. Естественное стремление увеличить U привело к созданию новой реакционной схемы, изображенной на рис. 6.5 [89, 117].



Рис.6.5. Принципиальная схема высокотемпературного процесса получения нанокристаллического углерода при термическом разложении метана в электрическом поле.

При этом через нижнюю пластину-нагреватель из графитовой фольги пропускается ток $I_1 = 659\text{--}700$ А. Верхняя пластина (также из графитовой фольги) электрически изолирована от нижней тонкими прокладками из сапфира или муллитовой керамики. Между верхней и нижней пластинами создается разность потенциалов. Как правило, постоянное напряжение U не превышает 100 В, так как при большем напряжении велика вероятность возникновения электрической дуги.

Измерения плотности тока I_2 , протекающего через слой ионизированного газа, дают значения на уровне 80–120 мкА/см².

Если принять за основу одностадийную схему распада CH_4 , то приобретенная при прохождении разности потенциалов 100 В ионом углерода энергия может быть максимально оценена как 400 эВ. Это означает, что его импульс при контакте с поверхностью подложки кремния составит $p = 6 \cdot 10^{-21}$ кг м сек⁻¹. Допустив, что полное торможение иона С-4 происходит на глубине 2 межатомных слоев, получим время торможения $t = 2 \cdot 10^{-15}$ сек и силу $F = 3.5 \cdot 10^{-6}$ н. Далее, исходя из приведенных ниже данных по размерам возникающих при бомбардировке ионами углерода кластеров (4–10 нм) и оценив радиус кластера как 1.5–2 нм, получим развиваемое индивидуальным ионом давление на уровне 10–25 ГПа. Выделяемая при этом тепловая энергия способна значительно увеличить локальную температуру в области контакта иона С-4 с поверхностью растущего слоя.

На рис. 6.6 показан внешний вид типичной пленки наноуглеродного композита. В опытах использовались пластины полированного кремния диаметром до 150 мм. Максимальная площадь монолитной и отделенной без повреждений пленки, составляет 80 см².



Рис.6.6. Внешний вид пленки нанокристаллического углерода. Значительная разница КТР материалов слоя углерода и подложки кремния приводит к отделению слоя при охлаждении структуры.

Изменилась и структура материала получаемых пленок. На рис. 6.7 приведен спектр дифракции рентгеновских лучей, на котором отчетливо наблюдается рефлекс, соответствующий алмазу. Увеличение параметра d_{002} по сравнению с эталонным графитом достигло значения 4,2 %.

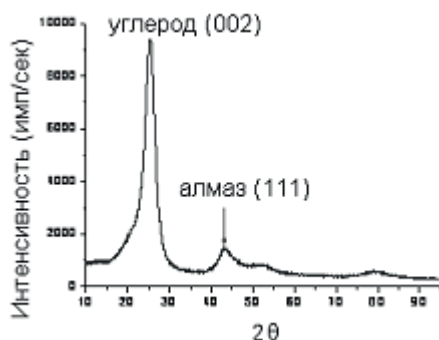


Рис.6.7. Рентгенодифракционный спектр материала. Стрелкой обозначен алмазный рефлекс.

Измерение плотности материала дает значение $\rho = 2,73 \text{ г/см}^3$. Используя соотношение $\rho_{\text{композит}} = (1 - x)\rho_{\text{пироуглерод}} + x\rho_{\text{алмаз}}$, где x — объемная доля кубической составляющей, и приняв значения плотности пиролитического графита $2,2 \text{ г/см}^3$, а алмаза — $3,5 \text{ г/см}^3$, получим $x = 38 \%$.

Исходя из того, что связи sp^2 в чистом графите и sp^3 в алмазе являются главными межатомными связями углерода, мы должны привлечь метод спектроскопии Рамана, как наиболее чувствительный к таким связям.

Результаты приведены на рис. 6.8. Спектральная D линия с волновым номером 1332 см^{-1} соответствует sp^3 связи. Уширение рефлексов как для sp^2 , так и sp^3 связей дает возможность сделать следующие выводы. Во-первых, синтезированные пленки углерода содержат как локальные тетраэдрические включения, так и плоские гексагональные (графеновые) сетки. Кроме того, упомянутое уширение обоих рефлексов на спектре 2 указывает на наноскопичность тетраэдрических и графеновых преципитатов и неоднородность прочности их связей. Во-вторых, приблизительное равенство интегральной интенсивности sp^2 и sp^3 рефлексов указывает на близость объемных концентраций преципитатов различного типа.

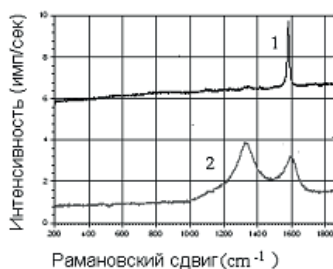


Рис. 6.8. Спектры Рамана для обычного графита (1) и нанокристаллического углерода (2). Длина волны возбуждения 623,8 нм.

Прямое наблюдение в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (рис. 6.9) позволяет наблюдать кластеры кубической фазы с характерным размером 4–10 нм.

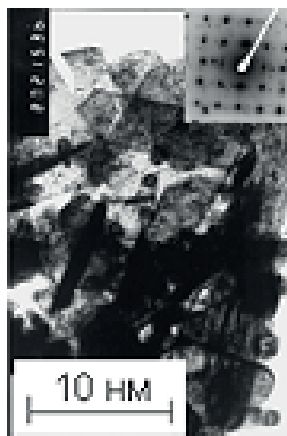


Рис.6.9. Изображение реальной структуры нанокристаллического углерода в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения.

В заключение остановимся на электрических свойствах полученного композита.

Традиционно углерод (графит) принято относить к классу полуметаллов, однако позиция углерода в Периодической таблице элементов (подгруппа 4A) указывает на его близость к таким классическим полупроводникам, как кремний и германий, что дает основания предполагать наличие у него полупроводниковых свойств [118]. С целью исследования такой возможности был проведен цикл измерений температурной зависимости электропроводности углеродного нанокомпозита в диапазоне температур от комнатной до 1200 °С. Измерения проводились в вакууме. Схема измерительной ячейки приведена на рис. 6.10.

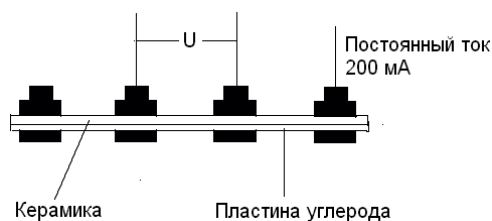


Рис.6.10. Схема ячейки для измерения электропроводности углеродного нанокompозита 4-зондовым методом.

Образцы размерами $6 \times 60 \text{ мм}^2$ фиксировались к пластине из муллитовой керамики 4 прижимными струбцинами из графита. Внешние подсоединения к ним выполнялись проводниками диаметром 1,2 мм из нихрома. Ячейка вместе с прижатой к ней термопарой ВР 5/20 размещалась внутри графитового нагревателя. Через токовые контакты пропусклся стабилизированный постоянный ток силой 200 мА. Для сравнения аналогичные измерения были выполнены на пластинах из графитовой фольги и монокристаллического кремния. Полученные результаты приведены на рис. 6.11.

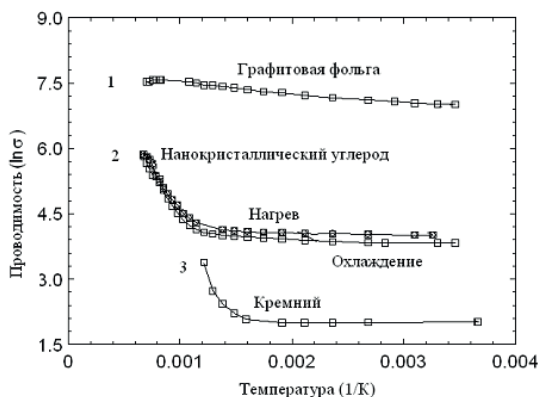


Рис.6.11. Температурная зависимость электропроводности $\ln s$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) графитовой фольги 1 (толщина 200 мкм), углеродного нанокompозита 2 (толщина 20 мкм) и монокристаллического кремния 3 (толщина 650 мкм).

Поведение графитовой фольги при нагреве в основном соответствует зависимости для полуметалла. Оценка ширины запрещенной зоны дает значения на уровне 0,06 эВ. Углеродный наноккомпозит в диапазоне температур от комнатной до 560 °С также демонстрирует полуметаллический тип проводимости. Однако, при превышении указанной температуры, происходит резкое (примерно в 13 раз) увеличение энергии термической активации носителей заряда и материал приобретает полупроводниковый тип проводимости. Оценка энергии активации приводит к значению 0,78 эВ. Результаты измерений в режимах «нагрев-охлаждение» совпадают в пределах точности измерений. Таким образом, может иметь место обратимый переход «полуметалл-полупроводник» при температуре 560 °С. Температурная зависимость проводимости монокристаллического кремния мало отличается от известных литературных данных [119] и приводится лишь для наглядности.

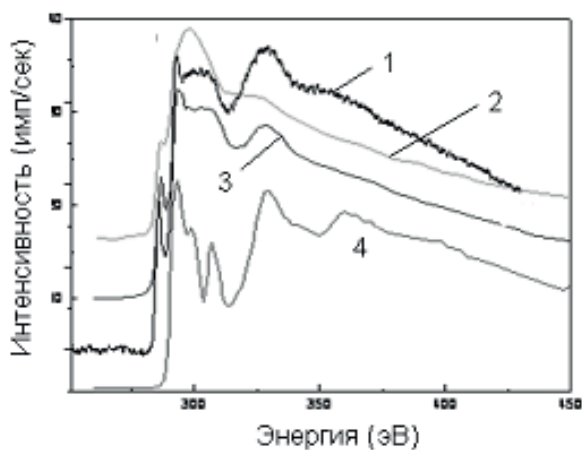


Рис.6.12. Спектры энергетических потерь электронов при облучении объемного графита 1, аморфного кремния 2, нанокристаллического углерода 3 и алмаза 4.

Полученные результаты косвенно подтверждаются при измерении спектра энергетических потерь электронов. На рис. 6.12 приведены подобные спектры для нанокристаллического углерода, графита, алмаза и аморфного углерода а-С. Сравнение показывает, что спектр от нанокристаллического углерода (3) в определенной степени можно рассматривать как полусумму спектров для алмаза (4) и графита (1). Наиболее близким к спектру (3) является спектр аморфного углерода (2).

Наличие зоны запрещенных состояний в а-С шириной от 0,6 до 2,5 эВ хорошо известно [120]. Однако измерения на этом материале проводились лишь оптическими методами. Спектры дифракции рентгеновских лучей (рис. 6.7) на нанокристаллическом углероде не подтверждают существование аморфной составляющей. Кроме того, этот углерод непрозрачен для ИК излучения.

Полученные данные показывают, что исследуемый материал по некоторым признакам близок к аморфному углероду, но им не является. Безусловное присутствие как sp^2 , так и sp^3 связей (с преобладанием sp^2) не вызывает сомнений. Главным отличием от а-С является полная непрозрачность для света, а также отсутствие галообразных рефлексов на спектре дифракции рентгеновских лучей (рис. 6.7). По-видимому, нанокристаллический углерод следует рассматривать как композиционный материал, в полуметаллической матрице которого находятся полупроводниковые кластеры. Отношение удельных проводимостей графита и нанокристаллического углерода составляет 32,0 при 20 °С и 5,7 при 1180 °С. Следует также отметить аномально высокие значения $d_{002} = 0,3491$ нм матрицы (увеличение на 4 % по сравнению с $d_{002} = 0,335$ нм эталонного графита), плотности и микротвердости материала.

Совокупность полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Способ синтеза нанокристаллического углерода на подложке кремния при термической диссоциации метана (CVD) в слабом электрическом поле не позволяет выращивать компактные алмазные пленки, но результатом его применения является получение пластин композиционного углеродного материала значительной площади и толщины.

2. При нагреве от комнатной температуры до 560 °С проводимость пленки нанокристаллического углерода соответствует поведению традиционного пиролитического графита. При превышении указанной температуры материал ведет себя как полупроводник.

3. Нанокристаллический углерод не является полупроводником в классическом смысле. Материал содержит полупроводниковую компоненту, проводимость которой резко увеличивается при нагреве и создает видимость полупроводникового поведения композита. Непрозрачность для света в спектральной области до 20 nm исключает возможность отнесения этого материала к классу полупроводниковых.

Преждевременно было бы давать прогнозы возможности практического использования материалов такого типа в технологиях производства полупроводниковых приборов, хотя есть все основания рассчитывать на их высокую температурную и радиационную стойкость. Предполагаемыми объектами применения могут быть датчики температуры для контроля высокотемпературных зон ядерных реакторов, нелинейные резисторы (варисторы), а также дисплеи.

§ 6.4. О возможности использования нанокристаллического углерода в медицинских целях

До недавнего времени наноструктурные углеродные материалы являлись традиционным объектом исследования у спе-

циалистов, работающих в области физики и химии твердого тела, материаловедения, электроники, электрохимии, и применялись как материал технического назначения. Однако, их физико-химические свойства позволяют говорить о перспективности их применения в нетрадиционных областях, — биологии и медицине. К настоящему времени получен ряд важных результатов [121], свидетельствующих о возможности создания на основе наноалмазов новых материалов и технологий биолого-медицинского назначения. Разработаны технологии получения модифицированных наноалмазов, обладающих высокой коллоидной устойчивостью в дисперсионных средах, адаптированных для медико-биологических исследований и не имеющих мировых аналогов. Доказана возможность применения наноалмазов как полифункционального адсорбента для эффективного выделения и очистки белков в объеме (in batch) из рекомбинантных источников и природных объектов, дополнительной очистки белковых препаратов, производимых коммерческими фирмами. Не менее перспективно применение наноматериала и в колоночной хроматографии биополимеров. Впервые на основе наноалмазов и инертной полисахаридной матрицы получен сорбент для колоночной хроматографии обычного давления, используемый для выделения и очистки белков. Установлено, что модифицированные наноалмазы адсорбируют линейные и не связывают кольцевые молекулы ДНК, что позволяет говорить о потенциальной возможности их применения в создании новых технологий для молекулярной биологии и генной инженерии. Показано, что ферменты, адсорбированные на поверхности наноалмазов, могут сохранять свою каталитическую функцию, что является основой создания индикаторных и диагностических тест-систем на основе комплексов наночастицы — маркерный белок (белки). Показана возможность создания на основе наноалмазов и нескольких

ферментов многокомпонентных комплексов многоразового использования, которые могут найти применение в медицинской диагностике.

Высокие адсорбционные свойства наноалмазов по отношению к соединениям биологической и небиологической природы позволяют говорить о перспективности их применения в медицинских целях как нового адсорбента и энтеросорбента для связывания и нейтрализации нежелательных и токсичных соединений, а также как носителя лекарственных препаратов [122–125]. В исследованиях *in vitro* показана адсорбция наноалмазами афлатоксина В1, что свидетельствует о возможности их применения для нейтрализации микотоксинов, например, попадающих в желудочно-кишечный тракт с пищей. Установлено, что наноалмазы проявляют каталитическую активность в органических реакциях, благодаря чему появляется возможность использовать наноматериал не только как адсорбент, но и как катализатор дезактивации микотоксинов.

Результаты исследований *in vivo* на разных видах животных свидетельствуют о высокой биосовместимости и малой токсичности наноалмазов. Показано, что длительное пероральное введение гидрозолей наночастиц мышам не вызывает их гибели, не отражается на росте и динамике веса отдельных органов, не влияет на репродуктивную функцию, приводит к изменению биохимии и количества лейкоцитов крови.

Наблюдаемые эффекты связаны с действием наноалмазов как энтеросорбента и, вероятно, неспецифическим иммунным ответом организма животных на наночастицы. При подкожных и внутримышечных инъекциях стерильных золей наноалмазов мышам и крысам не наблюдается гибели животных, частицы локализованы в месте инъекций, не выявляется явных признаков воспалительного процесса (визуальные наблюдения и гистологические исследования), не отмечается деструкции

клеток (данные электронной микроскопии). При внутривенном введении кроликам и собакам стерильных золь наномалмазов в глюкозе с использованием широкого диапазона концентраций наночастиц и вводимых доз препаратов показано, что животные не погибают, по данным ЭКГ и УЗИ несовместимых с жизнью изменений в характере сердечной деятельности и состоянии внутренних органов животных не отмечается. Приведенные факты показывают широту новых возможных применений наномалмазов и свидетельствуют о перспективности их использования для разработки и создания новых материалов, технологий и методов биологического и медицинского назначения. В работе В.Ю.Долматова [126] приведены данные, показывающие, что каждый кристалл наномалмаза представляет собой множественный радикал. Влияние ультрадисперсных алмазов (УДА) на частоту спонтанного уровня мутаций и продолжительность жизни животных, которым было привито $6 \cdot 10^6$ клеток асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ), было изучено на мышах линии Af. Было показано, что пероральное введение водной суспензии УДА на 38 % продлевает жизнь мышам, зараженным АКЭ. До самой смерти мыши, получившие однократную дозу водной суспензии УДА, вели подвижный и достаточно активный образ жизни по сравнению с контрольными животными, которым УДА не вводили.

До настоящего времени для медицинских целей использовались исключительно наномалмазы детонационного синтеза, стоимость которых значительна. Наш подход [89] предусматривает измельчение материала нанокристаллических пленок углерода, полученных путем пиролиза высокочистого метана в электрическом поле, без проведения экстрагирования нанокластеров из матрицы. Основанием для этого является надежно установленная биологическая совместимость углерода с живым организмом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mileiko S.T., Shlyakhtin O.A // Glossary of NANO technology and related terms.
2. Tressler J. et.al. // Composites A. — 1999. — V. 30, P.477.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под. ред. Лякишева Н.П. // М.: Машиностроение. — 2000.
4. Ray S., Ellis J. / Silicon carbide a high temperature semiconductor. // Pergamon Press. — 1960. — P.124.
5. Кравецкий Д.Я., Затуловский Л.М., Егоров Л.П., Копылов В.А. / Изв. АН СССР. Сер. Физ. — 1979. — Т. 48. — № 9. — С.2163.
6. Bathey B.R., Hurley G.F., Bates H.E. // J. Materials Sci. — 1980. — V. 15. — P.2192.
7. Kalejs J.P., Cretella M.S., Wald F.V. // J. Electrochem. Soc. — 1980. — V. 127. — P.113.
8. Schmid F., Khattak C.P., Digges T.G. // J. Electrochem. Soc. — 1979. — V. 126. — P.935.
9. Белов С.Т., Добровенский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. Мат. 1981. — Т. 17. — С.762.
10. Ремизов О.А., Ильин М.А., Боронина Г.П., Насупкина Л.В. // Цвет. Мет. — 1982. — № 9, С.62.
11. EndoY., Yatsurugi Y., Akiyama N. // J. Electrochem. Soc. — 1979. — V. 126. — P.1422.
12. Гнесин Г.Г. // Карбидокремниевые материалы. — 1977. — М.: Металлургия. — 1977.
13. Аникеев Е.Ф., Костиков В.И., Тарабанов А.С. // Химия твердого топлива. — 1970. № 4. — С.143.
14. Костиков В.И., Варенков А.Н. // Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. — М.: Металлургия. — 1981.

15. Chang C., Siekhaus w.J. // J.Appl.Phys. — 1975. — V. 46. — P.3402.
16. Rai-Choundhory P., Formigoni N.P. // J. Electrochem. Soc. — 1969. — V. 116. — P.1440.
17. Ghoshtagore R.N., Coble R.L. // Phys. Rev. — 1966. — V. 143. — P.623.
18. Меткалф М. // Поверхности раздела в металлических композитах. — М.: Мир. — 1978.
19. Бобковский В.Н., Костиков В.И., Тарабанов А.С. // Химия твердого топлива. — 1969. — № 6. — С.111.
20. Абросимов Н.В., Брантов С.К., Татарченко В.А., Эпельбаум Б.М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. Мат. — 1982. — Т.18. — № 2. — С.181.
21. Silicon carbide a high temperature semiconductor. // Pergamon Press. — 1960. — P.115.
22. Hari Rao C.V., Bates H.E., Ravi K.V. // J. Appl. Phys. — 1976. — V. 47. — P.2614.
23. Kishino S., Matushita Y., Kamori M. // Appl. Phys. Lett. — 1979. — V. 35. — P.213.
24. Schmid F., Khattak C.P. // J. Electrochem. Soc. — 1979. — V. 130. — P.168.
25. Брантов С.К., Гуржиянц П.А., Татарченко В.А. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. — 1988. — Т.52. — С.2029.
26. Мармер Э.Н. // Углерафитовые материалы. — М.: Металлургия. — 1973. — 136 с.
27. Гуртлер Р., Дребен А. // Исследования при высоких температурах. Пер. с англ. Под ред. Кириллина В.А. и Шейндлина А.Е. — М.: ИЛ, 1962. — 480 с.
28. Wlodarsky R., Nowiski A., Pekalska L. // Preparation of highly oriented pyrographite structure for neutronography. — Warshawa: Institute of nuclear chemistry and technology. — 1988. — P.25.

29. Фиалков А.С. // Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: Аспект пресс. — 1997. — 718 С.
30. Blackman L.C., Saunders G. and Ubbelohde A.R. // Proc. Phys. Soc. — 1959. — V. 78. — P.503.
31. Получение и свойства пирографита. Вяткин С.Е., Орловцев Ю.В., Кротов А.И., Непомнящий Л.Б. // В сб. Конструкционные углеграфитовые материалы. — М.: Metallurgy, 1964. — С.31.
32. Diefendorf R.G. // J. Chem. Phys. and Chem. Biology. — 1960. — V. 57. — P.567.
33. Теснер П.А. // Образование углерода из углеводов газовой фазы. — 1972. — М.: Химия. — 136 С.
34. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин Д.Н. и др. // Композиционные материалы: Справочник. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 С.
35. Колпашников А.И., Мануйлов В.Ф., Ширяев Е.В. // Армирование цветных металлов и сплавов волокнами. — М.: Metallurgy. — 1974. — 248 С.
36. Акио С. // Успехи химии. — 1973. — Т.13. — Вып.2. — С.301.
37. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. // Справочник по углеграфитовым материалам. — М.: Химия. — 1974. — 194 С.
38. Кудрявцев Г.У., Варшавский В.Я., Щетинин А.М. и др. // Армирующие химические волокна для композиционных материалов. — М.: Химия. — 1992. — 328 С.
39. Калнин И.Л. // Механика композитных материалов. — 1979. — № 3. — С.397.
40. Фиалков А.С., Полякова Н.В., Бондаренко Н.В., и др. // Механика полимеров. — 1976. — № 1. — С.158.
41. Chung D.D.L. // Journal of Material Science. — 1989. — V.22. — P.4190.
42. Карбид кремния. М.: Мир. — 1972. — 347 С.

43. Abbery W.J., Fredlein R.A., Kneebone G.R. // *Colloid and Surfaces*. — 1990. — V. 44. — P. 337.
44. Chadha B.R., Dobhab D.P., Gubta L.R. // *Industrial Lubrication and Tribology*. — 1989. — V. 41. — P.4.
45. Брантов С.К., Кведер В.В., Колчин А.А., Кузнецов Н.Н. // *Техника машиностроения*. — 2004. — Т.48. — № 2. — С.9.
46. Брантов С.К., Ефремов В.С. // Патент РФ № 2286317. — 2006.
47. Bazhenov A.V., Brantov S.K., Kolchin A.A., Kuznetzov N.N., Zverev V.N. // *Composites Science and Technology*. — 2004. — V. 64. — P.1203.
48. Брантов С.К., Кузнецов Н.Н. // *Материаловедение*. — 2002. — № 5. — С.25.
49. Киреев П.А. // *Физика полупроводников*. — М.: Высшая школа, 1969. — 639 с.
50. Фиалков А.С., Малей Л.С. // В сб.: *Электроугольные и металлокерамические изделия для электротехники*. — М.: Энергоатомиздат. — 1985. — С. 65.
51. Юрковский И.М., Смирнова Т.Ю., Малей Л.С. // *Химия твердого топлива*. — 1986. — № 1. — С.127.
52. Малей Л.С., Фиалков А.С., Опак Н.Н. и др. // В сб.: *Новые электроугольные материалы и изделия*. — М.: Энергоиздат. — 1982. — С.26.
53. Брантов С.К., Ефремов В.С., Порхунов Е.В., Терехова И.С. // Патент РФ № 2315710. — 2008.
54. Petrik V.I. // US Patent No. 0024884. — 2003.
55. Брантов С.К., Колчин А.А., Кузнецов Н.Н. // *Материаловедение*. — 2001. — № 5. — С.46.
56. Брантов С.К., Кведер В.В., Колчин А.А., Кузнецов Н.Н. // *Известия Академии наук, Сер. Физ.* — 2004. — Т.68. — № 6. — С.850.

57. Surek T. // J. Cryst. Growth. — 2005. — V. 275. — P.292.
58. Ciszek T.F. // US Patent No. 4650541. — 1987.
59. Hall R.B., Barnett A.M., Collins S.R., Checchi J.C., Ford D.H., et.al. // US Patent No. 6111191. — 2000.
60. Schonecker G.A. // EP No. 1754264A1. — 2001.
61. Kholodenko A.V., Bachrach R.Z., Mandelbourn M. // US Patent No.7572334. — 2009.
62. Tao L.C., Qiugyne P.D, Knopfel F. // US Patent No. 2011/0168081. — 2011.
63. Garandet J.P., Gamet D., Drevet Beatrice. // US Patent No. 0212630. — 2011.
64. Брантов С.К., Колчин А.А. // Патент РФ № 2333152. — 2008.
65. Belouet C. // J. Cryst.Growth. — 1980. — V. 50. — P.110.
66. Falcenberg R., Grabmayer J.G., Hediger F. // J. Cryst. Growth. — 1987. — V.82. — No.2. — P.107.
67. Schoneker A., Geerligs L.G. and Muller A. // Solid State Phenomena. — 2004. — V.95. — P.149.
68. Brantov S.K., Tatarchenko V.A., Epelbaum B.M. // Materials Lett. — 1984, V.2. — No.4A, P.274.
69. Брантов С.К., Татарченко В.А., Эпельбаум Б.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1985. — № 2. — С.139.
70. Брантов С.К., Татарченко В.А., Захаров Ю.Н., Эпельбаум Б.М.// Изв. АН СССР, Сер. Неорг. мат. — 1985. — Т. 21. — № 2. — С.2032.
71. Brantov S.K., Tatarchenko V.A., Epelbaum B.M. // J. of Crystal Growth. — 1987. — V. 82. — P.122.
72. Брантов С.К., Татарченко В.А., Эпельбаум Б.М. // Изв. АН СССР, Сер.физ. — 1985. — Т. 49. — № 12. — С.236.
73. Brantov S.K., Filonov K.N., Epelbaum B.M., Sitnikov A.M., Miheeva L.V. // J. Crystal Growth. — 1990. — V. 104. — P.98.

74. Брантов С.К., Кведер В.В., Кузнецов Н.Н., Порхунов Е.В. // Патент РФ № 2264483. — 2004.
75. Брантов С.К., Кведер В.В., Кузнецов Н.Н. // Патент РФ № 2258778. — 2005.
76. Кведер В.В., Брантов С.К., Терехова И.С. // Наука производству. — 2006. — № 2. — С.25.
77. Брантов С.К., Кулаков П.В., Порхунов Е.В. // Патент РФ № 2332530. — 2008.
78. Брантов С.К., Ефремов В.С. // Патент РФ № 2365684. — 2009.
79. Татарченко В.А. // Устойчивый рост кристаллов. // М.: «Наука». — 1988. — 240 С.
80. Брантов С.К., Орлов В.И., Терехова И.С. // Материаловедение. — 2007, № 2, С.35.
81. Brantov S.K., Kveder V.V., Kuznetsov N.N., Orlov V.I. // Solid State Phenomena. — 2005. — - Vs. 168-169. — P.503.
82. Brantov S.K., Eltzov A.V., Feklisova O.V., Yakimov E.B. // Solid State Phenomena. — 2010. — Vs. 156-158. — P.473.
83. Brantov S.K., Feklisova O.V., Yakimov E.B. // Phys. Status Solidi C8. — 2011. — No.4. — P. 1384.
84. Yakimov E.B., Feklisova O.V., Brantov S.K. // Solid State Phenomena. — 2011. — Vs.178-179. — P.106.
85. Acheson E. Production of artificial carbonaceous materials. // US Patent No.492767. — 1893.
86. Карбид кремния. / Под. ред. Г.Хениша и Р.Роя. // М.: Мир. — 1972. — 347 С.
87. Lely A. // Ber. Deut. Keram. Gessellsch. — 1955. — V. 32. — P.229.
88. Lowe E.C. // US Patent No.3343920. — 1958.
89. Brantov S.K. // Recent Patents on Materials Science. — 2013. — V.6. — No.2. — P.140.

90. Williamson G.K., Hall W.M. // *Acta Metall.* 1953. — V. 1. — P.22.
91. Walther H. // The calculation of the release of fission products from coated particles. // *OECD Dragon Project Internal Report.* — 1968.
92. Kondo Y., Matsuzaki T., Suematsu Y., Okamoto M., Yamamoto T. // *US Patent No. 6870497 B2.* — 2005.
93. Долматов В.Ю. // *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза.* — СПб.: СПбГПУ. — 2003.
94. Даниленко В.В. // *Синтез и спекание алмаза взрывом.* — М.: Энергоатомиздат. — 2003. — 216 С.
95. Верещагин А.Л. // *Свойства детонационных наноалмазов.* — Барнаул. — 2005. — 315 С.
96. Даниленко В.В. // *Взрыв: физика, техника, технология.* — М.: Энергоатомиздат. — 2010. — 327 С.
97. Дробышев А.К. // *Физика горения и взрыва.* — 1983. — Т.19. — № 5. — С.158.
98. Бутров Н.В., Захаров Н.С. // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* — 1991. — Т.55. — № 7. — С.1444.
99. Зубрилов С.П. // *Патент РФ № 2083489.* — 1997.
100. Бушман А.В., Воробьёв В.С., Рахель А.Д., Фортов В.Е. // *ДАН СССР.* — 1990. — Т.315. — № 5. — С.1124.
101. Мишин А.М. // *Патент РФ № 2063797.* — 1996.
102. Каунов А.М. // *Патент РФ № 2051093.* — 1995.
103. Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. // *Успехи химии.* — 1993.- Т.62, С.99.
104. Кулакова И.И., Руденко А.П. // *Катализ: фундаментальные и прикладные исследования.* // М.: Изд-во МГУ, 1987, С.199.
105. Алёшин В.Т., Смехнов А.А., Богатырёва Г.П., Крук В.Б. // *Химия поверхности алмаза.* // Киев: Наукова думка. — 1990. — С.200.

106. Кулакова И.И. // Физика твердого тела. — 2004. — Т. 46. — № 4. — С. 621.
107. Гордеев С.К., Смирнов Е.П. // Коллоидный журнал. — 1982. — Т. 44. № 3, С. 554.
108. Tsubota T., Hirabayashi O., Shunsuke T., Ida S., Nagaoka S., Nagata M., Matsumoto A. // Phys. Chem. — 2002. — V. 4. — P.806.
109. Гордеев С.К., Смирнов Е.П., Кольцов М.М., Никитин Ю.И. // Сверхтвёрдые материалы. — 1979. — № 3. — С.27.
110. May P.W. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. — 2000. — V. A358., — P.473.
111. Meng Y.F., Yan C.S., Krasnicki S., Liang Q., Lai J., Shu H., Yu T., Steele A., Mao H.K., Hemley R.J. // Phys. Status Solidi A. — 2012. — V. 209. — No.1. — P.101.
112. Teng K., Chen H., Tzeng G., Tang C., Cheng H., Lin J. // J.Appl.Phys. — 2012. — 111: 053701; doi:10.1063/1.3687918.
113. Брантов С.К. // Патент РФ № 2429315. — 2011.
114. Брантов С.К., Божко С.И., Рыжкин А.А., Шмытько И.М., Орлов В.И. // Письма в ЖТФ. — 2013. — Т.39. — № 2. — С.21.
115. Franklin R.E. //Acta Cryst. — 1951. — V. 4. — P.253.
116. Hess P. // J.Appl.Phys. — 2012. — 111: 051101; doi:10.1063/1.3683544.
117. Брантов С.К., Шмытько И.М., Борисенко Д.Н. // Патент РФ № 2465317. — 2012.
118. Макарова Т.Л. // Физика и техника поупроводников. — 2004. — Т. 38. — С.641.
119. Уэрт Ч., Томсон Р. // Физика твердого тела. — М.: Мир. — 1969. — 558 С.
120. Robertson J., O'Reilly E.P. // Physical Review B. — 1987. — V. 35. P.2946.
121. Roger J.N., Ryan D.B., Sumantb A.V. // Materials Today. — 2011. — V. 14. — No.4. — P.154.

122. Брантов С.К., Головецкий И.Я., Мазилкин А. А., Тартаковский И.И., Шмытько И.М. // В сб. трудов II Международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии, фармакологии и медицине». Санкт-Петербург. — 2011. — Т. 3. — С.302.

123. Ho Dean L.R., Chen M., Huang H., Pierstorff E., Robinson E. // US Patent No. 201000406072. — 2010.

124. Mochalin V., Gogotski Y., Yachin G., Bechler K., Gurga A. // US Patent No. 20110006218. — 2011.

125. Chao J.-I., Chen C.-P., Cheng C.-L. // US Patent No. 20110008447. — 2011.

126. Долматов В.Ю. // Патент РФ № 2203068. — 2003.