Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Никитин Дмитрий Сергеевич

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Сивков Александр Анатольевич

Томск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1. КАРБИД КРЕМНИЯ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, СИНТЕЗ 10
1.1. Строение и структура карбида кремния 10
1.2. Свойства и применение карбида кремния 13
1.3. Методы синтеза карбида кремния 18
1.3.1 История методов синтеза и исследований карбида кремния 18
1.3.2 Метод Ачесона 19
1.3.3 Метод Лели и ЛЭТИ 21
1.3.4 Высокотемпературный синтез 22
1.3.5 Плазмохимический синтез 26
1.3.6 CVD 27
1.3.7 Золь-гель метод 29
1.4. Результаты обзора литературы по способам синтеза SiC 31
2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ 32
2.1. Экспериментальный стенд на основе емкостного накопителя энергии 32
2.2. Методика проведения экспериментов по плазмодинамическому синтезу на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя 37
2.3. Методики проведения аналитических исследований порошкообразного продукта 44
2.4. Методика получения керамических образцов с помощью метода искрового плазменного спекания 45
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НА ПРОЦЕСС И ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 48
3.1 Принципиальная возможность получения карбида кремния в гиперскоростной плазменной струе 48
3.2. Использование разных способов инициирования плазменного потока и их влияние на синтезируемый продукт 60

3.3. Влияние начального сопротивления разрушаемой углеродной перемычки на процесс и продукт плазмодинамического синтеза 69
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФАЗОВЫЙ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 80
4.1. Влияние соотношения закладываемых в канал формирования плазменной структуры прекурсоров 80
4.2. Влияние энергетических параметров электрического импульса при истечении плазменной струи в свободное пространство 88
4.3. Влияние энергетических параметров электрического импульса на фазовый и гранулометрический состав при воздействии плазменной струи на медную преграду 95
4.4. Влияние давления газообразной атмосферы камеры-реактора на продукт плазмодинамического синтеза 105
4.5. Влияние температуры газообразной атмосферы камеры-реактора на продукт плазмодинамического синтеза и исследование его полупроводниковых свойств 115
5. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ 124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 137
ПРИЛОЖЕНИЯ 154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Керамика из карбида кремния *SiC* уже несколько последних десятилетий активно используется в различных отраслях промышленности: химической промышленности, двигателестроении, машиностроении, металлургии, ядерной энергетике и других областях. Такая широкая применимость карбида кремния обусловлена совокупностью уникальных физических характеристик, таких как высокая твердость (~30 ГПа), высокая термостойкость (на воздухе до температур ~1700 ˚С, низкий коэффициент теплового расширения – $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$), стойкость к химически агрессивным средам и к радиационному излучению (до 10^{16} нейтронов/$см^2$). Наличие таких свойств обеспечивает работу изделий на основе *SiC* в жестких средах. Кроме того, карбид кремния является материалом с выдающимися полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны ~3 эВ, высокая пробивная напряженность 4,0 МВ/см), что позволяет использовать его для изготовления устройств силовой электроники, в том числе для эксплуатации в экстремальных условиях.

Особую важность имеет проблема синтеза ультрадисперсного карбида кремния, поскольку материалы в диспергированном состоянии могут демонстрировать уникальные сочетания свойств [1]. Известно, что наноразмерные частицы *SiC* используются для создания наноструктурированной керамики и в качестве армирующего материала для повышения износостойкости, твердости, прочности, вязкости разрушения и уменьшения трения. Таким образом, использование ультрадисперсного карбида кремния позволяет дополнительно улучшить свойства изделий на его основе. Отсюда следует актуальность проблемы синтеза ультрадисперсного карбида кремния и получения на его основе наноструктурированной керамики. Наноразмерный *SiC* возможно синтезировать посредством нескольких методов (самораспространяющийся

высокотемпературный синтез, плазмохимические методы, золь-гель метод и др.). Однако все эти процессы имеют свои недостатки: небольшие объемы синтезированного продукта, наличие примесей, многоступенчатость процессов, высокая стоимость оборудования и прекурсоров и т. д.

Согласно фазовой диаграмме, карбид кремния может быть синтезирован при температуре более 2545±40 ˚С из жидкой фазы. Достижение таких температур осуществимо в низкотемпературной плазме. Одним из наиболее эффективных способов реализации экстремальных энергетических параметров, необходимых для соединения атомов кремния и углерода, представляется прямой плазмодинамический синтез (ПДС) в гиперскоростной струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы. Генерация плазменного потока осуществляется посредством импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами [2].

Цель работы: разработка научно-технических основ синтеза ультрадисперсного карбида кремния в гиперскоростной струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы.

Для достижения указанной цели выполнялись **задачи:**

1. Анализ проблемы синтеза ультрадисперсного карбида кремния по современным литературным данным.
2. Разработка метода плазмодинамического синтеза на основе импульсного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами для генерации импульсных сверхзвуковых струй кремний-углеродной электроразрядной плазмы.
3. Исследование влияния условий инициирования дугового разряда в ускорительном канале и энергетических параметров импульсного электропитания ускорителя на процесс плазмодинамического синтеза и характеристики дисперсного продукта.
4. Исследование влияния параметров состояния внешней газообразной среды на фазовый состав и дисперсность синтезируемого продукта.

5. Получение объемного керамического материала на основе синтезируемого продукта и изучение его физико-механических свойств.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы синтеза ультрадисперсного карбида кремния, получения высокоплотного объемного продукта и исследования его свойств широко рассматриваются в современной зарубежной и отечественной литературе, где особенно выделяются работы L. Cheng, A. Kohyama, R. Naslain, J. Yuan, F. Luo, W. Krenkel, R. Wu, Y.-T. Yu, B. Matovic, D.-H. Yoon, Ю. М. Таирова, Р. А. Андриевского, С. А. Кукушкина, В. В. Лучинина и др. При этом востребованными являются исследования по совершенствованию существующих технологий и созданию нетривиальных путей получения *SiC* в порошкообразном и объемном виде, по разработке методов получения высокоплотной керамики с выдающимися физическими свойствами.

Научная новизна

1. Разработан метод прямого плазмодинамического синтеза карбида кремния на основе импульсного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами, обеспечивающий получение в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы ультрадисперсного продукта с монокристаллическим строением частиц.

2. Установлены основные закономерности влияния условий инициирования дугового разряда в ускорительном канале и энергетических параметров импульсного электропитания ускорителя на процесс плазмодинамического синтеза карбида кремния и характеристики дисперсного продукта.

3. Определен характер влияния параметров состояния внешней газообразной среды на фазовый состав, параметры кристаллической структуры, морфологию и размеры частиц порошка карбида кремния, формирующихся при высокоскоростном распылении материала плазменной струи.

4. Получена высокоплотная ($\rho = 98{,}5$ %) субмикронная керамика с высокими физико-механическими свойствами, отличающаяся высокой твердостью ($H = 25{,}9$ ГПа).

Практическая значимость работы

1. Разработан и запатентован способ плазмодинамического синтеза ультрадисперсного карбида кремния, базирующийся на использовании КМПУ с графитовыми электродами и позволяющий проводить экспериментальные исследования в областях физики высоких плотностей энергии и получения новых материалов в ультрадисперсном состоянии.

2. Определены оптимальные параметры экспериментальной системы – условия инициирования дугового разряда (использование графитизации, сопротивление углеродной перемычки R_0 = 8500 Ом, соотношение прекурсоров $Si:C$ = 3,0:1), значения энергетических и конструкционных параметров (использование свободного пространства камеры-реактора, значение выделившейся энергии W = 30 кДж), а также параметров внешней газообразной среды (давление p = 1,5 атм., температура t = 75 ˚С), позволяющие получать продукт плазмодинамического синтеза с наибольшим выходом ультрадисперсного карбида кремния и возможностью регулировать фазовый и гранулометрический состав продукта синтеза.

3. Определены режимные параметры и условия искрового плазменного спекания (давление p = 60 МПа, температура T = 1800 ˚С, скорость нагрева $\Delta T/\Delta t$ = 100 К/мин., время выдержки Δt = 10 мин., использование спекающей добавки $Al:B:C$ в соотношении 4:2:2 %), обеспечивающие получение SiC-керамики с высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. В гиперскоростной струе электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с графитовыми электродами, при закладке в канал формирования плазменной структуры порошкообразной смеси кремния и углерода осуществляется прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного кубического карбида кремния с монокристаллическим строением частиц и с максимальным выходом при соотношении $Si:C$ – 3:1.

2. Использование в качестве способа инициирования дугового разряда в ускорительном канале графитизации поверхности изолятора приводит к

предыонизации прекурсоров, более полному протеканию плазмохимической реакции и возрастанию содержания карбида кремния в синтезируемом продукте до ~99 % при сопротивлении разрушаемой углеродной перемычки ~8500 Ом.

3. Использование импактной и свободной плазменной струи при изменении подведенной энергии от ~10,0 кДж до ~30,0 кДж позволяет регулировать фазовый и гранулометрический состав продукта плазмодинамического синтеза: от ~60 до ~90 % *SiC* при среднем размере частиц от ~70 нм до ~140 нм в случае импактной струи и от ~65 до ~95 % *SiC* при среднем размере частиц от ~70 нм до ~80 нм в случае свободной струи.

4. Изменение параметров состояния внешней газообразной среды (давления в диапазоне от ~0,1 атм до ~5,0 атм и температуры от -25 ˚С до 75 ˚С) приводит к изменению фазового состава, параметров кристаллической структуры, морфологии и размеров частиц порошка карбида кремния, а также изменению ширины запрещенной зоны материала в диапазоне от ~3,5 эВ до ~3,8 эВ.

5. Применение метода искрового плазменного спекания для компактирования синтезированного продукта при использовании спекающих добавок *Al*:*B*:*C* обеспечивает получение высокоплотной (ρ = 98,5 %) субмикронной *SiC*-керамики, отличающейся высокой твердостью (H = 25,9 ГПа) и коэффициентом теплопроводности более 70 Вт/м·К.

Реализация работы. Результаты диссертационной работы получены в рамках выполнения работ по грантам Российского научного фонда № 15-19-00049 (НИР ТПУ № 2.1513.С.2015), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты № 16795 и № 17216), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-01110 и № 11-08-00608). Получен патент «Способ синтеза нанокристаллического карбида кремния» (2559510 РФ. С30В 29/36. Заявлено 09.04.2014; Опубл. 10.08.2015).

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие на всех этапах выполнения научной работы: обзор литературы по тематике, постановка задач исследований и их проведение с использованием различных аналитических методик, обработка и интерпретация результатов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были апробированы в ходе устных и стендовых докладов в рамках многочисленных конференций Международного, Всероссийского и Регионального уровней: Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2011 г.), научно-технических конференциях молодежи ОАО «ЦентрСибНефтеПровод» (г. Томск, 2011, 2012, 2013 гг.), научно-технических конференциях молодежи ОАО «Транснефть» (г. Санкт-Петербург, 2012 г.; г. Уфа, 2014 г.), Международного конгресса «Energy Fluxes and Radiation Effects» (г. Томск, 2012, 2014, 2016 гг.), Международной конференции «Plasma technologies of studying, modifying and obtaining of different materials» (г. Казань, 2012 г.), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2013» (г. Москва, 2013 г.), VI Международной конференции «Физическое материаловедение» (г. Тольятти, 2013 г.), XI Международной IEEE Сибирской конференции по управлению и связи SIBCON (г. Омск, 2015 г.) и др.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием современных методов исследования и достаточным количеством экспериментальных данных. Сравнительный анализ результатов проводился с привлечением результатов многочисленных работ по тематике диссертации. Получение, анализ и интерпретация результатов основаны на использовании традиционных методов обработки и анализа информации и методов статистического анализа.

Публикации. По тематике диссертационной работы опубликовано 30 работ, в том числе 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 6 публикаций в зарубежных журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, и 1 патент на изобретение.

1. КАРБИД КРЕМНИЯ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, СИНТЕЗ

1.1. Строение и структура карбида кремния

Карбид кремния (*SiC*) является единственным стабильным соединением в системе *Si-C*. При этом материалу свойственна кристаллизация в виде многочисленных модификаций (политипов). Явление политипизма было открыто в 1912 г. Баумгауэром на монокристаллах карбида кремния [3], ранее политипизм *SiC* наблюдался профессором Фрейзером на кристаллах Ачесона [4].

Существующие экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о широком разнообразии структур карбидокремниевых фаз. Сообщается о возможности существования около 250 форм *SiC* [5]. Среди политипных модификаций карбида кремния обычно выделяют два типа: 1) *α*-фазу (*α-SiC*), представляющую собой совокупность различных модификаций с гексагональной (*2H-SiC*, *4H-SiC*, *6H-SiC* и др.) и ромбоэдрической структурой (*15R-SiC*, *21R-SiC* и др.); 2) *β*-фазу (*β-SiC*), имеющую кубическую структуру (или *3C-SiC*) [6]. Среди главных различий между разнообразными кристаллическими модификациями карбида кремния выделяют порядок чередования слоев и период их повторяемости в направлении кристаллографической оси *Z*, тип элементарной ячейки кристалла, а также степень гексагональности.

Структурная единица всех политипов карбида кремния – плотная упаковка *Si-C* тетраэдров, в которых атом углерода окружен четырьмя атомами кремния, и обратно, каждый атом кремния окружен четырьмя атомами углерода (рисунок 1.1.1,а) [7]. Отличие в строении разных политипов состоит в способе размещения элементарных *Si-C* тетраэдров (рисунок 1.1.1,г). Возможны два варианта их укладки: 1) в случае кубической модификации проекции атомов кремния находятся в трех разных положениях *A* (круги), *B* (квадраты) и *C* (треугольники) в

трех последовательных слоях (рисунок 1.1.1,б); 2) в случае гексагональной модификации проекция атомов кремния в первом слое тождественна позиции атомов кремния в третьем слое (рисунок 1.1.1,в). Элементарные ячейки основных модификаций показаны на рисунке 1.1.1,г [8].

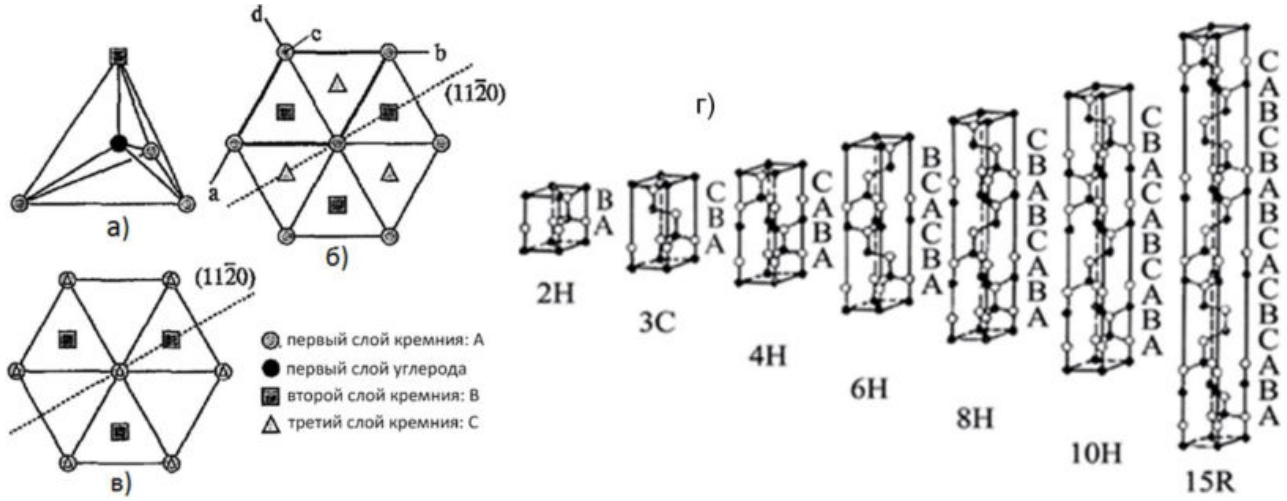


Рисунок 1.1.1 – Особенности строения карбида кремния: элементарный *SiC*-тетраэдр (а), проекции атомов кремния в случае кубической (б) и гексагональной (в) модификаций, элементарные ячейки основных политипов (г)

Основные исследования в области явления политипизма отмечают невозможность предсказания формирования в эксперименте того или иного политипа, поскольку не определены точные границы областей устойчивости и условия образования каждого политипа [9, 10]. Однако для карбида кремния возможно выделить некоторые потенциальные условия получения различных политипов: температура, давление, состав газовой среды, наличие примесей (или другие нарушения роста кристаллов) [11]. Таким образом, синтез различных политипных модификаций карбида кремния определяется условиями и технологией синтеза. В работе [12] установлено влияние содержания алюминия на политипную модификацию формирующихся кристаллов *SiC*: рост содержания алюминия приводит к последовательному образованию фаз *6H→15R→4H*. Увеличение содержания бора также приводит к появлению другой модификации карбида кремния *6H→4H→15R*, а увеличение давления азота при температуре 2270-3000 K стимулирует переход к кубической структуре *SiC* [13]. Вероятность возникновения различных политипов *SiC* в широком диапазоне температур при

беззатравочном сублимационном росте (методе Лели) показана на рисунке 1.1.2 [14]. В работе [15] определена зависимость структуры растущего политипа в условиях прямого осаждения ионов углерода и кремния с энергией 120 эВ на подложках от температуры подложки в диапазоне от 900 до 1510 ˚С. В работе [16] установлена зависимость структуры политипа от размера кластеров: предположено, что кластеры *SiC* нанометрового размера преимущественно формируются в кубической модификации.

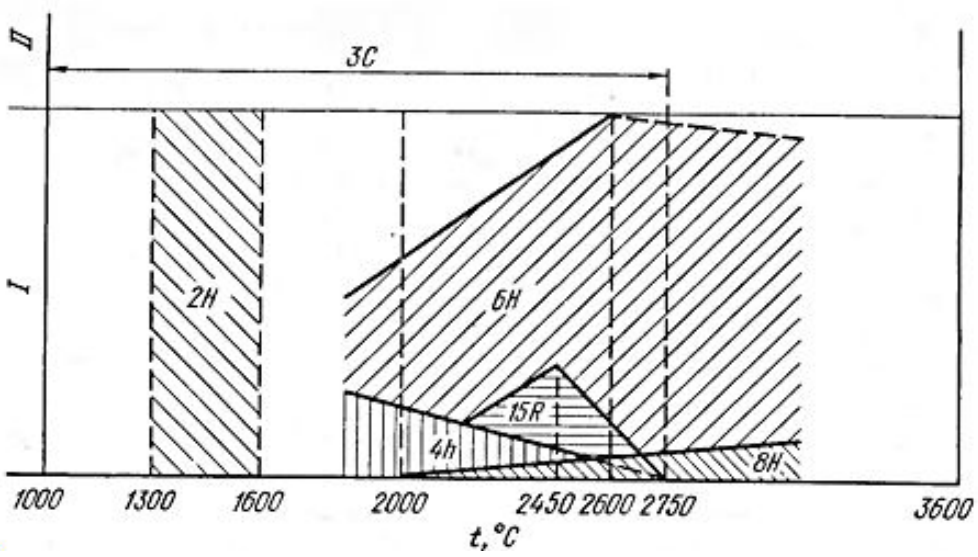


Рисунок 1.1.2 – Вероятность возникновения различных политипов *SiC* в широком диапазоне температур при использовании метода Лели: I – область равновесных условий; II – область неравновесных условий

Политипы *SiC* по причине разного кристаллического строения отличаются свойствами, в том числе электрофизическими, оптическими и химическими, что можно увидеть из таблицы 1.1.1, где содержатся физические параметры наиболее распространенных модификаций карбида кремния [8]. Известно, что кубическая модификация *3C-SiC* более стабильна по сравнению с гексагональными структурами (вплоть до температуры перитектического разложения ~2100 ˚С), политип *2H* наименее стабилен [17]. Наличие у политипических модификаций отличающихся электрофизических свойств обуславливает возможность реализации на основе *SiC* гетероструктур. Ширина запрещенной зоны *3C-SiC* подходит для создания силовых устройств средней мощности, другим значительным преимуществом кубической фазы по сравнению с гексагональным

политипом является изотропия свойств [18]. Однако в настоящее время наиболее разработанными являются технологии, связанные с получением и применением двух шестиугольных структур, *6H-* и *4H-SiC*, в то время как применение кубического политипа несколько отстает в технологических разработках [18, 19].

Таблица 1.1.1 – Параметры политипов *SiC*

Параметр политипа		3*C-SiC*	2*H-SiC*	4*H-SiC*	6*H-SiC*
Структурная группа		*F43m*	*P63mc*	*P63mc*	*P63mc*
Гексагональность, %		0	100	50	33
Чередование слоев (рисунок 1.1.1)		*ABC*	*AB*	*ABCB*	*ABCACB*
Период решетки, нм	*a*	0,43589 – 0,43596	0,30753 – 0,30810	0,3070 – 0,3081	0,3073 – 0,3081
	c	–	0,5031 – 0,5048	1,0053 – 1,0080	1,51092 – 1,51200
Табличные значения, нм	*a*	0,4359	0,3079	0,3073	0,3080
	c	–	0,5053	1,053	1,5117
Плотность, г/см^3		3,215	3,219	3,215	3,212
Ширина запрещенной зоны, эВ		2,39	3,33	3,26	3,02
Подвижность электронов при 300 К, см^2·В$^{-1}$·С$^{-1}$		≤1000	–	≤850	≤450
Подвижность дырок при 300 К, см^2·В$^{-1}$·С$^{-1}$		≤40	–	≤120	≤100

Исходя из изученных особенностей строения, SiC обладает слоистой кристаллической структурой [20], которая включает в себя слои трех видов, отличающиеся порядком чередования атомов в пределах слоя. В зависимости от политипа может также изменяться период трансляции слоев (от десятков ангстрем до десятка нанометров). Порядок чередования слоев в элементарной ячейке и период трансляции определяют макроскопические свойства таких слоистых структур [3]. В силу этого важной задачей является получение материала с заданными расположением слоев и периодом трансляции, а значит и определенными полезными свойствами, что определяет актуальность проблемы синтеза наноразмерных объектов и наноструктурированных материалов, в том числе и карбида кремния.

1.2. Свойства и применение карбида кремния

С момента первого успешного синтеза карбида кремния наиболее широко и активно используются его механические и тепловые свойства. Наличие

выдающихся свойств у карбида кремния определяется во многом устройством молекулы. Соединению *SiC* свойственны ковалентная химическая связь и sp^3 (тетраэдрическая) гибридизация молекулы. Такая связь характеризуется высокой прочностью и энергетической устойчивостью и сближает физико-механические свойства карбида кремния и алмаза, имеющего аналогичную химическую связь. При этом карбида кремния в сравнении с алмазом обладает более высокой температурной стабильностью. Основные характеристики карбида кремния приведены в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1 – Свойства карбида кремния при 300 К

Величина	Единица измерения	Политип карбида кремния		
		3C-SiC	*4H-SiC*	*6H-SiC*
Плотность	г/см^3	3,210 [21]	3,211 [21]	3,210 [22]
Твердость	шк. Мооса, ед.	9,2-9,3 [23]		
	ГПа	21-37 [16]		
Поверхностная микротвердость	кг/мм^2	2900-3100 [24, 25]		
Модуль объемного сжатия	10^{12} дин/см^2	2,5 [23]	2,2 [23]	2,2 [23]
Температура Дебая	К	1200 [23]	1300 [23]	1200 [23]
Температура плавления	К	3103±40 [27]		
Удельная теплоемкость	Дж/г·^{o}С	0,69 [23]		
Теплопроводность	Вт/см·^{o}С	3,6 [23]	3,7 [23]	4,9 [23]
Температуропроводность	см^2/с	1,6 [23]	1,7 [23]	2,2 [23]
Линейное тепловое расширение	10^{-6} 1/^{o}С	3,8 [25]	-	4,3 [25]

Одним из важнейших прикладных свойств карбида кремния является высокая твердость: по этому показателю *SiC* уступает только алмазу, кубическому нитриду бора и карбиду бора. Твердость карбида кремния при замере на разных плоскостях составляет 21-37 ГПа и мало зависит от наличия примесей и типа структуры [28]. Благодаря высокой твердости, карборунд (название, данное Ачесоном; в настоящее время так называется технический *SiC*) с момента его получения широко применяется в качестве абразивного материала, используемого для обработки керамики, металлов без включений железа, цементированных карбидов, чугуна. Относительная хрупкость *SiC* не позволяет использовать его при шлифовке стали. Карбид кремния является одним из самых

используемых бронестойких материалов, наравне с корундом. Карбидокремниевая керамика обладает замечательными тепловыми свойствами [29, 30], что позволяет использовать *SiC* при производстве огнеупоров [31, 32], тепловых двигателей и теплообменников [33].

SiC керамика, обладающая высокой стойкостью к механическому износу и агрессивным средам, получила широкое распространение в разнообразных отраслях промышленности: двигателестроении (лопатки, диски турбин, камеры сгорания), химической промышленности и металлургии (тигли, трубы и литники), машиностроении (кольца, пластины, втулки, подшипники, клапаны для работы, в том числе, в агрессивных средах). Карбид кремния принадлежит к классу наиболее химически стойких веществ, поскольку не разлагается даже при взаимодействии с большинством минеральных кислот и растворов щелочей [11]. В таблице 1.2.2 приведены конкретные приложения карбида кремния в качестве различных деталей и используемые в каждом конкретном случае физические свойства [34]. Интерес к развитию *SiC*-технологий имеется в атомной промышленности. Работы [35-37] посвящены исследованию карбида кремния в качестве материала, стойкого к радиационному излучению, который может применяться для обработки стенок ядерных реакторов и поверхности диоксида урана в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах (технологии TRISO), а также для изготовления радиационно-стойких полупроводниковых детекторов.

Со второй половины XX века активно развиваются научные направления, посвященные исследованию электронных свойств карбида кремния [38]. *SiC* стал известен как полупроводник с уникальными характеристиками, превосходящими большинство популярных материалов современной электронной техники. В таблице 1.2.3 приведены полупроводниковые характеристики политипов *SiC* в сравнении с кремнием и нитридом галлия [39].

Таблица 1.2.2 – Некоторые детали из *SiC* с точки зрения предоставляемых свойств

Приложения	Механические	Трибологические	Тепловые	Стойкость к перепадам температур	Химические	Электрические
несущий винт самолета	●	●	●	●		
шаровой вентиль	●	●		●	●	
тормозной диск		●		●		
труба горелки	●	●	●	●		
тигель			●	●	●	
подшипник скольжения	●	●		●		
мелющий шар	●	●				
абразивный инструмент	●	●				
теплообменник			●	●		
нагревательный элемент			●	●		●
тепловой экран			●	●		
огнеприпас			●	●		
фильтр очистки	●		●	●		●
защитная гильза		●				
ракетное сопло			●	●		
кольцевой уплотнитель		●		●		

На основании известных литературных данных [39, 40], возможно выделить следующие преимущества карбида кремния как полупроводникового материала:

1) широкая запрещенная зона, определяющая высокий уровень рабочих температур (до 1000 ˚С) по сравнению с традиционными полупроводниковыми материалами;

2) высокая пробивная напряженность, определяющая увеличение мощности устройств на основе карбида кремния;

3) высокая теплопроводность, позволяющая облегчить проблему теплоотвода;

4) высокая температура Дебая, определяющая термическую стабильность.

Таблица 1.2.3 – Сравнение полупроводниковых свойств карбида кремния с аналогами

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Критическая напряженность пробоя, мВ/см	Подвижность электронов, $см^2/В·с$	Дрейфовая скорость электронов, см/с	Теплопроводность, Вт/м·К	Температура Дебая, К
Si	1,12	0,6	1,1	$1,0·10^7$	150	640
GaN	3,39	3,3	1,0	$2,5·10^7$	130	550
3C-SiC	2,20	2,0	750,0	$2,5·10^7$	500	1200
4H-SiC	3,26	3,0	800,0	$2,0·10^7$	490	1300
6H-SiC	3,00	3,0	370,0	$2,0·10^7$	490	1200

Совокупность приведенных уникальных полупроводниковых характеристик позволяет изготавливать следующие электронные компоненты [20]:

1) приборы силовой электроники для электрических систем высокого напряжения (~6 кВ) и тока ($\sim 5·10^3$ $А/см^2$);

2) устройства высокочастотной полупроводниковой техники для работы при высоких потоках мощностей (до 10^4 Вт за 10^{-11} с);

3) устройства и датчики физических величин для использования в экстремальных условиях: при высоких температурах более 400 ˚С, радиационном излучения (до 10^{16} $нейтронов/см^2$), в химически агрессивных средах, что ценно при использовании в аэрокосмической, атомной и военной сферах [41];

4) ресурсосберегающие низковольтные (2–3 В) светоизлучающие системы.

Таким образом, перспективность *SiC*-электроники чрезвычайно высока. Однако долгое время полноценное использование заявленных полупроводниковых свойств карбида кремния и получение электронных устройств с ожидаемыми преимуществами на его основе оставалось невозможным в силу сложности обработки и выращивания кристаллов SiC. Сейчас карбидокремниевая электроника развивается от стадии исследования к коммерческому производству [40], в том числе в России [42]. Использование указанных свойств карбида кремния определяется совершенством методов его получения [39], потому создание и поиск наиболее успешных методов синтеза

карбида кремния является актуальной задачей. Учитывая, что карбид кремния – это материал с наноразмерно-зависимыми функциональными свойствами [3], актуальной является задача развития способов получения ультрадисперсного *SiC*.

1.3. Методы синтеза карбида кремния

1.3.1 История методов синтеза и исследований карбида кремния

Возможность существования бинарного соединения в системе *Si-C* была впервые высказана Берцелиусом в 1824 г. [4]. Попытки осуществления синтеза потенциального соединения кремния и углерода, которого не существует в природе в свободном состоянии, принадлежат ученым Деспретзу, Марсдену и Колсону [43]. Впервые синтезировать карбид кремния удалось Эдварду Ачесону в 1893 г. [44]. В этом же году Анри Муассаном *SiC* был найден во фрагментах метеорита виде минерала, который был позже назван муассанитом [45]. Дальнейшее развитие в областях изучения и получения *SiC* связано с обнаружением многих фундаментальных электрофизических явлений на карбидокремниевых кристаллах. Так, *SiC* применялся в качестве выпрямляющих твердотельных детекторов, исполнявших роль демодуляторов радиочастотных сигналов в первых радиоприемниках [46]. Первые эксперименты по изучению светоизлучательной способности кристаллов были проведены также на примере карбида кремния: в 1907 г. Г. Раунд продемонстрировал свечение кристаллов *SiC* при пропускании по ним электрического тока, а в 1923 г. О. Лосев открыл на них явление люминесценции [47-49]. Это определило широкий интерес к карбиду кремния при переходе от вакуумной к полупроводниковой технике во второй половине XX века. В 1978 г. в ЛЭТИ был разработан метод выращивания монокристаллов *SiC*, позволяющий получить слитки размерами до нескольких сантиметров [20]. При этом вследствие сложностей процесса выращивания и обработки кристаллов *SiC*, а также стремительного развития кремниевой полупроводниковой техники интерес к карбиду кремния несколько уменьшился к концу XX века. Сегодня обнаружена целая совокупность уникальных физических

характеристик *SiC* [20], что вызвало новое развитие научных направлений, связанных с получением карбида кремния.

Как известно, молекулы *SiC* обладают высокой энергией связи. Это обуславливает высокую температуру роста кристаллической структуры (более 2000 ˚C). Таким образом, для соединения атомов кремния и углерода требуется приложить высокие энергетические параметры. Диаграмма состояний карбида кремния в зависимости от концентрации углерода приведена на рисунке 1.3.1 [27]. Для получения карбида кремния существует целый ряд методик, часть из которых рассматривается в настоящем обзоре.

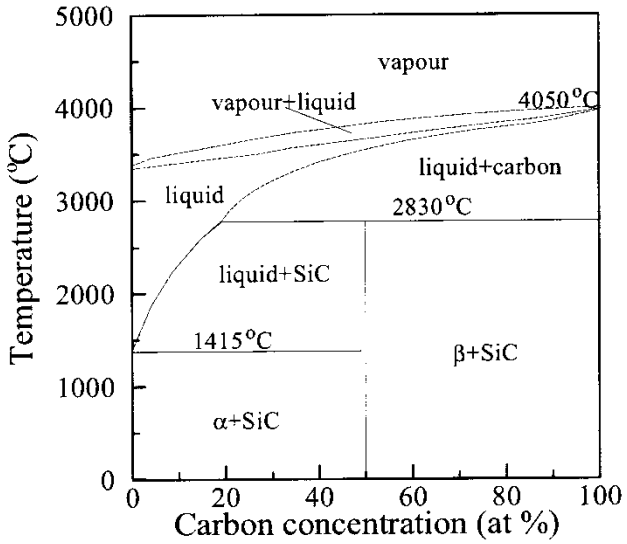


Рисунок 1.3.1 – Диаграмма состояний в системе *Si-C*

1.3.2 Метод Ачесона

Метод Ачесона является промышленным способом синтеза крупнозернистого *SiC*. При наличии многочисленных разновидностей [50-54] данный способ существенно не изменился с момента его разработки Э. Ачесоном, Позже Ачесон основал компанию «The Carborundum Company», где внедрил собственную методику в производство.

Получение карбида кремния методом Ачесона осуществляется в процессе сублимации [44, 34]. Обычно для реализации этого процесса используется графитовая электропечь, исходный материал для химической реакции составляет смесь диоксида кремния (песок) и углерода (кокс, графит):

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{1600\text{-}2500^0C} SiC + 2CO.$$

Прекурсоры помещаются вокруг графитового керна электропечи, который нагревается посредством электрического тока (до 100 кА). При достижении температур более 2000 ˚С вблизи нагревателя образуется карбид кремния, содержание которого уменьшается при отдалении от керна. После синтеза необходимо отделить образовавшийся карбид кремния от непрореагировавших прекурсоров. Один из возможных вариантов производства *SiC* методом Ачесона приведен на рисунке 1.3.2 [54].



Рисунок 1.3.2 – Процесс получения карборунда методом Ачесона

Синтез *SiC* методом Ачесона осуществляется достаточно простым путем, не требует значительных затрат, дорогостоящих прекурсоров и особых условий реализации, выход продукта составляет тонны. Все эти преимущества позволяют использовать метод Ачесона для промышленного производства карбида кремния.

Среди недостатков метода Ачесона следует выделить [20, 53]:

– значительное загрязнение конечного продукта фазами непрореагировавших перкурсоров и необходимость очистки (которая зачастую производится вручную);
– сложность управления структурой и дисперсностью образующихся кристаллов;
– загрязнение окружающей среды угарным и углекислым газами;
– недолговечность элементов графитовой электропечи;

– высокая продолжительность процесса получения продукта (десятки часов);
– трудность получения ультрадисперсного продукта.

Для избавления от указанных недостатков постоянно предлагаются различные идеи. В работе [54] рекомендуется производить предварительную механическую активацию смеси исходных материалов; кроме того, возможно использовать иные схемы реализации отжига, например, посредством применения садочных вакуумных печей сопротивления [53]. Работы [55-60] посвящены поиску возможных углерод- и кремнийсодержащих прекурсоров синтеза, в качестве которых предлагается использовать стекло, сахар, органические отходы, рисовую шелуху и др.

1.3.3 Метод Лели и ЛЭТИ

В 1955 г. Я. Лели был разработан метод синтеза монокристаллического карбида кремния, который позволил исследовать монокристаллы *SiC* в части электрических и оптических характеристик, а также изготовить на основе *SiC* первые полупроводниковые приборы [61]. Посредством метода Лели возможно получать чешуйчатые монокристаллы *6H-SiC* неправильной шестиугольной формы посредством явления сублимации. В первоначальном виде метода Лели порошок карбида кремния возгонялся в аргоновой атмосфере при 2500 ˚С в графитовой форме, которая ограничивала рост кристалла. Ограниченность размера кристаллов *SiC* затруднила применимость метода в серийном производстве.

Выявление у *SiC* уникальных полупроводниковых характеристик привело к необходимости разработки новых эффективных способов получения монокристаллов карбида кремния. Наибольшего успеха достигла лаборатория под руководством профессоров Таирова и Цветкова при Ленинградском электротехническом институте (ЛЭТИ), которая в 1978 г. сообщила о возможности выращивания монокристаллических слитков *SiC* гексагональной формы со средними размерами до 20 мм [62]. Процесс осуществлялся в вакууме при температуре ~1800 ˚С и скорости роста до 1,6 – 2,0 мм/ч. Метод выращивания

объемного монокристалла-слитка карбида кремния в работе [63] был назван «методом ЛЭТИ».

Дальнейшее развитие метода ЛЭТИ позволило получить кристаллы карбида кремния диаметром до 10 см [20]. На данный момент СПбГЭТУ «ЛЭТИ» предлагает выращенные кристаллы *SiC* диаметром до 75 мм. Монокристаллы таких размеров пригодны для создания на их основе разнообразных устройств полупроводниковой техники, в том числе приборов силовой электроники. Это обеспечило применение метода ЛЭТИ в качестве единственного промышленного способа производства монокристаллического карбида кремния. Абсолютным лидером производства монокристаллического карбида кремния методом ЛЭТИ является компания Cree (США).

Среди недостатков, присущих в разной мере методам Лели и ЛЭТИ, следует выделить плохо управляемое зарождение кристаллов и дендритный характер их роста, которые способствуют возникновению многочисленных дефектов и микропор в монокристаллах. Электрические и структурные параметры кристаллов, полученных в одном процессе, будут в таком случае существенно отличаться. Также существуют серьезные проблемы при стабилизации режимов роста при высоких температурах синтеза монокристаллов *SiC* (до 2600 ˚C).

Еще одной важной проблемой при получении *SiC* методом ЛЭТИ является влияние на выращиваемый монокристалл затравки, диаметр которой определяет величину монокристалла, таким образом, рост монокристалла *SiC* строго ограничен.

1.3.4 Высокотемпературный синтез

Разработка высокотемпературного синтеза была осуществлена в 1970-х гг. в СССР [64]. Выделяют две разновидности такого метода: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС или SHS – self-propagating high-temperature synthesis) и синтез объемного горения (VCS – volume combustion synthesis). Образцы нагреваются от внешнего источника локально (СВС) либо равномерно (VCS), для того чтобы начать экзотермическую реакцию

соединения атомов кремния и углерода [65]. Режим СВС характеризуется распространением «волны» экзотермических химических реакций синтеза сквозь гетерогенную среду смеси прекурсоров при температуре более 2000 К. Режим VCS отличается равномерным прохождением реакции по всему объему реагентов и не подходит для реализации экзотермических реакций вследствие необходимости предварительного подогрева материалов перед зажиганием [66].

Карбид кремния метод высокотемпературного синтеза получают при протекании химической реакции:

$$Si + C = SiC + 73 \text{ кДж/моль}.$$

Такая реакция характеризуется умеренной величиной энтальпии образования продукта и низкой адиабатической температурой горения $T_{ad} = 1860$ К. В такой системе сложно выполнить самостоятельный СВС, однако большая часть доступной литературы рассматривает синтез *SiC*, связанный именно с этим путем. Для повышения реакционной способности прекурсоров используются следующие подходы:

а) предварительный подогрев прекурсоров;

б) применение дополнительного электрического поля;

в) химическая активация смеси прекурсоров;

г) осуществление процесса в воздухе/азоте;

д) механическая активация прекурсоров.

Необходимость использования того или иного подхода определяется желаемыми свойствами продукта, например, чистотой, распределением частиц по размерам и морфологией, объемом выпуска продукции и стоимостью процесса. Получение карбида кремния методом СВС впервые было описано в работе [67], где указывались пути оптимизации синтеза путем предварительного нагрева реагентов. В дальнейшем именно повышение температуры горения использовалось для увеличения эффективности синтеза *SiC*. При этом в высокотемпературном синтезе проявляется эффект самоочищения. Было показано, что 50% металлических примесей начальных прекурсоров было устранено в условиях высоких температур волны горения [68, 69].

Важно заметить, что использование предварительного подогрева позволяет одним шагом производить керамику. Впервые это было продемонстрировано в работе [68] при проведении синтеза при высоком давлении. Керамика, которая была синтезирована в оптимальных условиях, содержит ~96 % фазы *β-SiC*.

Другой способ использования подогрева при высокотемпературном синтезе заключается в прохождении тока сквозь реакционную среду. Этот подход был впервые предложен в работе [68], а затем продолжен в работах группы Стейнберга [70, 71] и Мунира [72- 75]. В этом случае на первом этапе происходит простой инертный подогрев прекурсоров для возбуждения реакции, в результате чего в средней части образца, в которой тепловые потери минимальны, происходит самоинициирование СВС-реакций. Образование *SiC* приводит к резкому повышению сопротивления материала и, следовательно, уменьшению тока. Дальнейший процесс происходит путем спонтанных реакций по обоим концам образца. В результате образуется стехиометрическая фаза *β-SiC*. Длительность процесса синтеза занимает ~0,1 с.

Следующим подходом к повышению реакционной способности системы является химически активированный СВС, впервые предложенный в работе [76], где использовался политетрафторэтилен (ПТФЭ) $(-CF_2-CF_2-)_n$ в качестве добавки. В работе [77] исследуется реакция при добавлении KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3 и $BaNO_3$. Определено, что KNO_3-*Si* является лучшим катализатором, при этом синтезируются небольшие частицы (~ 1 мкм). В работе [78] использована более сложная добавка [$Mg+(-CF_2-CF_2-)_n$].

Дополнительным к химической активации средством повышения активности системы является осуществление реакции в азоте [79] и воздухе [80], где протекают более экзотермические по сравнению с *Si+C* реакции соединения кремния и азота и сжигания углерода [81]. Подход с проведением реакции в атмосфере азота применяется для получения порошкообразного *SiC* [82-87].

Механическая активация заключается в повышении реакционной способности исходных материалов за счет их обработки в планетарных мельницах и иных устройствах. В результате такого процесса происходят разрыв

и деформация компонентов исходной смеси, увеличивается удельная площадь поверхности и уничтожается оксидная пленка [88]. Как следствие, уменьшается температура самовоспламенения смеси, расширяются пределы воспламеняемости, осуществляется более полная реакция, увеличивается скорость фронта волны горения [89-91].

Также методом СВС порошкообразный карбид кремния возможно получить в ходе реакций получения кремния посредством восстановления кремнозема металлом и последующего соединения кремния с углеродом. В химической системе [SiO_2+*Me(Mg,Al)*+*C*] выделяется намного большее количество теплоты по сравнению с системой *Si*+*C*. В режиме такого типа смеси относительно легко начать СВС без использования специальных средств повышения химической активности [92-94]. Однако в дополнение к основным твердым продуктам могут быть получены две другие фазы, т. е. Mg_2SiO_4 и *Si* [95, 96], трудноудаляемые из продукта. Полный переход кремнозема в карбид кремния может быть достигнут только при высоком давлении аргона. Также имеются трудности в управлении микроструктурой продукта.

Традиционно выделяют следующие преимущества СВС-метода [46, 94]:

- короткое время синтеза (порядка нескольких минут);
- малые потери энергии;
- простота технологического оборудования;
- возможность синтеза продукта высокой чистоты;
- возможность получения продукта наноразмерной дисперсности.

Соответствия состава и структуры получаемых продуктов заданным значениям можно добиться рациональным выбором соотношения компонентов и режима. Более серьезной проблемой метода СВС является синтез продукта, который по дисперсности мало чем отличается от традиционной технологии получения карбида кремния. Кроме того, процесс СВС (особенно при химической активации реагентов) может требовать использования дорогостоящего сырья. Недостатком является практически обязательная необходимость активации смеси при проведении СВС в системе *Si*-*C*. Проведение предварительных стадий

подготовки реагентов существенно увеличивает дополнительные энергозатраты и стоимость процесса, время синтеза, приводит к необходимости выполнения некоторых технологических особенностей и трудоемкой очистки конечного продукта [46].

1.3.5 Плазмохимический синтез

Данный метод позволяет получать тонкодисперсные порошкообразные материалы за счет применения низкотемпературной плазмы, генерируемой в процессе разрядов разных типов (дугового, тлеющего, высокочастотного). Свойства синтезированных продуктов определяются многочисленными факторами: качеством исходного материала, особенностями конкретной технологии и типом используемого реактора. Использование плазмохимических методов позволяет получать частицы в виде монокристаллов размерами от 10 до 200 нм. Процессы обычно характеризуются высокой скоростью зародышеобразования при малой скорости их роста.

Под влиянием высокой температуры, которая достигается в плазме, прекурсоры переходят в ионизированное состояние и взаимодействуют с высокими скоростями. При охлаждении из жидкой фазы выделяются продукты синтеза. Управление фазовым и гранулометрическим составом, морфологией частиц осуществляется изменением места и скорости их закалки [97].

Работа [98] посвящена исследованию возможности плазмохимического синтеза нанопорошков SiC за счет восстановления $SiCl_4$ водородом в присутствии C_6H_{14} в потоке низкотемпературной Ar или N_2 плазмы микроволновой частоты. Плазменный поток может генерироваться как электродуговым, так и высокочастотным плазмотроном мощностью 5,0–8,5 кВт. С использованием данной методики был синтезирован порошок с содержанием β-SiC до 80 % и размерами частиц до 150 нм. Высокочастотный плазмотрон позволяет получать более дисперсный продукт, однако с меньшим выходом фазы β-SiC. При использовании электродугового плазмотрона возможно синтезировать продукт с меньшим содержанием примесей, но более крупными зернами β-SiC.

Разновидностью плазмохимического синтеза является газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагентов [97]. Перспективность такого способа синтеза обусловлена его надежностью и экономичностью, продукт получается наименее загрязненным, в процессе обеспечивается контроль за гомогенным зародышеобразованием. Среди иных достоинств метода следует выделить отсутствие поверхностей, способствующих гетерогенному зародышеобразованию, возможность управления процессом. Возможность газофазного синтеза с использованием лазерного нагрева реагентов для нанокристаллических порошков *Si*, Si_3N_4 и *SiC* подробно показана в работе [99]. При лазерном синтезе *SiC* применяются смеси газов SiH_4+CH_4 либо $SiH_4+C_2H_4$. Ширина распределения частиц карбида кремния – 18-26 нм, средний размер – 21 нм. Увеличение интенсивности лазерного излучения способствует уменьшению размера частиц [99]. С использование лазерного синтеза возможно получать нанопорошки с узким распределением частиц (чаще всего сферической формы) по размерам. Преимуществом является достижение высоких скоростей реакций и конденсации продуктов (до 1 мс), а также достаточно высокая производительность.

В качестве недостатков большинства плазмохимических техник синтеза следует выделить широкое распределение частиц по размерам (от 5 нм до 5 мкм, за исключением лазерного синтеза), а также высокое содержание примесей в порошке, особенно при использовании дуговых плазменных реакторов вследствие загрязнения продуктами эрозии электродов. Полученные плазмохимическим способом частицы имеют большую избыточную энергию, потому может наблюдаться несоответствие их химического состава равновесной фазовой диаграмме. Получение частиц требуемой стехиометрии требует применения дополнительных средств, например, кратковременного отжига продукта в контролируемой атмосфере.

1.3.6 CVD

Пленки традиционно наносятся методами химического (CVD) и физического (PVD) осаждения из газовой фазы. Методом CVD возможно

осуществить синтез кристаллов достаточно больших размеров, однако в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры. Использование лазерного излучения способствует образованию нанокристаллических пленок, когда температура осаждения снижается до 600-900 К. Обычно температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200-1400 К, скорость осаждения – 0,03-0,20 мкм/мин [97].

Спектр химических реакций, которые происходят в ходе CVD-процесса, может включать в себя термолиз, гидролиз, окисление, восстановление, нитрование и карбонирование, в зависимости от вида используемых прекурсоров. Во время этих реакций, когда газообразные вещества находятся в непосредственной близости к подложке или самой поверхности, они могут адсорбироваться непосредственно на частицах катализатора или на поверхности. Процессы диффузии, а также концентрация адсорбатов (пересыщение) приводит к росту твердой фазы на поверхности катализатора [100].

CVD является одним из наиболее подходящих методов, используемых для производства *SiC* в различных формах тонкопленочных порошков, волокон и наностержней. В работе [101] мелкодисперсный порошок *SiC* был получен в системе SiH_4-C_2H_2 в атмосфере N_2. При этом происходила следующая реакция:

$$2\ SiH_4\ (г) + C_2H_2\ (г) = 2SiC\ (тв) + 5H_2\ (г).$$

В результате реакции при подборе оптимального соотношения прекурсоров (C_2H_2:SiH_4 –1,2:1) и температуре 1100 ^{o}C был получен порошок *SiC*, состоящий из квазисферических частиц с размерами в диапазоне 0,1-0,5 мкм.

Также возможен CVD-процесс в аргоновой атмосфере с использованием в качестве прекурсоров CH_3SiCl_3 и H_2 без металлических катализаторов [102]. Таким путем были получены нанопроволоки *β-SiC* достаточно высокой чистоты и однородного размера около 70 нм. Происходивший процесс образования кристаллов *SiC* может быть описан серией реакций:

$$1)\ CH_3SiCl_3 + H_2 = CH_4 + SiCl_2 + HCl;\ 2)\ CH_4 + SiCl_2 = SiC + H_2.$$

Авторами было выдвинуто предположение о том, что ширина и длина нанопроволок в основном контролируются температурой осаждения. При более

высокой температуре осаждения темпы роста зерен *SiC* становятся больше, а размер кристаллических зерен увеличивается.

По технологии CVD возможно получать пленочные квазикристаллические и аморфные структуры, однако затруднено получение порошков с четкой кристаллической структурой. Также метод CVD позволяет осуществлять синтез частиц *SiC* специфической морфологии, например, нанопроволок.

1.3.7 Золь-гель метод

Золь-гель технологии объединяют группу методик получения материалов, в том числе наноматериалов, основанную на изначальном получении коллоидного раствора (золя) и последующем его переводе в гель. Появление золь-гель процесса в 70-х гг. XX в. было связано с решением проблемы получения, прежде всего, оксидных материалов (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 и др.) в плотной монолитной форме [103].

Использование золь-гель метода позволяет получать чистые высокодисперсные материалы при минимальном уровне энергозатрат. Синтезированные таким образом продукты, в том числе в силу однородности и высоких значений удельной поверхности, способны проявлять уникальные физические свойства [104].

Золь-гель метод включает в себя реакции гидролиза и поликонденсации. Для получения SiC в качестве прекурсора для реакции гидролиза используется соответствующий алкоксид, разбавляемый в воде. Впоследствии образуются силанольные группы (*SiOH*), которые конденсируются с образованием силоксановых связей (*Si-O-Si*). Синтез геля H_4SiO_4 в результате этого процесса приводит к получению жестко связанной структурой в виде трехмерной сети, состоящей из субмикронных пор и полимерных цепей. Структура твердой фазы может варьироваться от дискретных коллоидных частиц до непрерывной цепи в виде полимерных сеток [105, 106]. После удаления растворителя посредством проведения сушки образуется ксерогель, что сопровождается значительным сокращением и уплотнением продукта. Этот этап обработки затрагивает

конечную микроструктуру продукта. С другой стороны, трехмерная сетка не сокращается, когда происходит удаление растворителя при сверхкритических условиях, что проводит к получению очень пористого материала низкой плотности.

Среди методов синтеза наночастиц золь-гель метод является одним из наиболее распространенных и эффективных. В работе [107] сообщается о синтезе *β-SiC* с размером кристаллитов от 9 до 53 нм. Широкий диапазон размеров частиц объясняется авторами получением углерода из различных источников.

Материалы, полученные золь-гель методом, обладают довольно низкой плотностью по сравнению с продуктами других методов синтеза. Образцы, полученные золь-гель методом очень пористые и, следовательно, обладают меньшей плотностью относительно теоретической (3,21 г/см^3). В работе [107] сообщается, что максимальная измеренная плотность образцов при различных прекурсорах кремния и углерода составляет 1,86 г/см^3.

Для улучшения золь-гель процесса необходимо подготавливать высокореактивные прекурсоры, а затем уменьшить содержание кремния при снижении температуры. Один из подходов к ускорению карботермического восстановления кремнезема и увеличения выхода продукта был осуществлен в работе [108], где кристаллический *β-SiC* был получен в результате пиролиза при температуре около 1580 ˚C в течение 3 ч при использовании как прекурсоров кремния и углерода соответственно коллоидного золя кремнезема SiO_2 и сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Борная кислота H_3BO_3 в виде водного раствора непосредственно вводилась в золь. В результате были синтезированы *SiC* порошки с размерами зерен около 100 нм в диаметре, хорошо спекаемые (87 % от теоретической плотности) благодаря добавке бора.

Золь-гель синтез является довольно дорогим методом получения кубического карбида кремния для промышленного использования вследствие применения дорогостоящих прекурсоров, трудоемкой задачей также является обработка жидких реагентов, а карботермическое восстановление кремния производится при высокой температуре (~1600 ˚C).

1.4. Результаты обзора литературы по способам синтеза SiC

По результатам обзора на настоящий момент существует множество способов синтеза карбида кремния. Получение ультрадисперсных порошков карбида кремния возможно несколькими методиками, в частности, высокотемпературным синтезом, плазмохимическим методом, золь-гель способом. Однако существуют значительные проблемы, не позволяющие применять данные методы в промышленных масштабах и связанные, в зависимости от метода синтеза, чаще всего с высокой стоимостью прекурсоров, энергозатратностью технологий, недостаточной дисперсностью, широким распределением по размерам, наличием примесей. Поиск и развитие иных путей синтеза нано- и ультрадисперсного карбида кремния являются актуальными научно-техническими задачами. Одним из возможных методов получения ультрадисперсного карбида кремния является прямой динамический синтез в гиперскоростной струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Экспериментальный стенд на основе емкостного накопителя энергии

Эксперименты по синтезу ультрадисперсного карбида кремния производились с использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) и на базе экспериментального стенда с емкостным накопителем энергии. Экспериментальный стенд представляет собой совокупность систем и устройств, обеспечивающих безопасное и корректное проведение экспериментов в рамках работ по синтезу порошков с возможностями изменения экспериментальных параметров, измерения и регистрации основных физических величин. Основой методики плазмодинамического синтеза (ПДС) ультрадисперсных порошков является использование гиперскоростной плазменной струи как среды реализации химических реакций, требующих для своего протекания приложения высоких энергетических параметров. Генерация плазменной струи осуществляется посредством уникального сильноточного импульсного устройства – КМПУ. Питание такого устройства обеспечивается генератором импульсного тока (ГИТ) – емкостным накопителем энергии (ЕНЭ), составляющим основную часть экспериментального стенда.

В составе экспериментального стенда помимо ЕНЭ возможно выделить еще несколько систем: 1) система заряда ЕНЭ (силовые трансформаторы, выпрямители, тиристорный регулятор, блок зарядных резисторов, зарядный контур), 2) система разряда ЕНЭ (блок управления игнитронами, импульсные трансформаторы, игнитронные разрядники, разрядный контур, сборный коллектор), 3) система управления и контроля (пульт управления, пульт контроля), 4) система синхронизации (генератор задержанных импульсов), 5) система регистрации (делители напряжения, трансформаторы Роговского,

цифровые осциллографы), 6) система защиты (электромагнитная блокировка). Принципиальная схема взаимодействия систем экспериментального стенда приведена на рисунке 2.1.1.

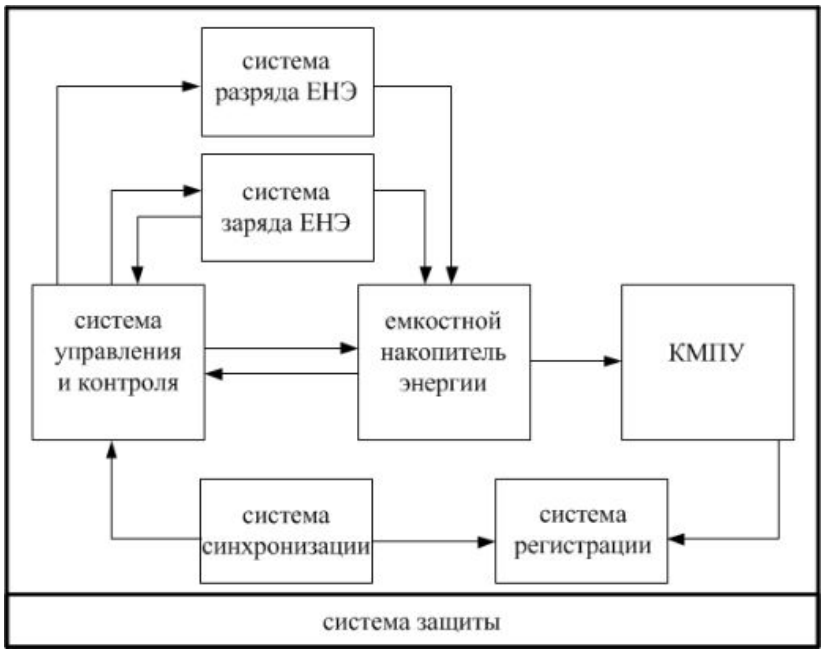


Рисунок 2.1.1 – Принципиальная схема взаимодействия составных систем экспериментального стенда

ЕНЭ представляет собой систему высоковольтных конденсаторов, соединенных параллельно и работающих в режиме заряд-разряд. Высоковольтные конденсаторы имеют значительную емкость в ударе, потому при условии малых значений внутренних сопротивлений контура накопителя и цепи экспериментальной установки возможно достичь импульсных токов порядка сотен килоампер. При этом параллельное соединение конденсаторов не позволяет получить относительно высокое напряжение на выходе ЕНЭ. Емкостные ГИТ с одной ступенью, выполняющиеся посредством параллельного соединения конденсаторов, отличаются от многоступенчатых ГИН с последовательным соединением конденсаторов, в итоге для ЕНЭ выходное напряжение определяется рабочим напряжением конденсаторов [109].

Использование в качестве источника импульсного тока ЕНЭ обусловлено его известными преимуществами: 1) высокая мощность импульса; 2) надежность работы; 3) простота устройства; 4) удобство обслуживания; 5) малая величина внутреннего активного сопротивления ($<10^{-3}$ Ом) и индуктивности ($<10^{-9}$ Гн);

6) короткое время разряда (10^{-4} – 10^{-8} с); 7) возможность достижения высокой скорости нарастания тока (10^{13} А/с) [110, 111]. Все эти преимущества обеспечивают высокую эффективность передачи накопленной энергии в нагрузку.

Для осуществления экспериментальных исследований использовался ЕНЭ, представляющий собой модульное устройство в виде 24 секций, каждая секция включает в себя 6 импульсных конденсаторов ИС 5-200 емкостью 200 мкФ. Таким образом, ЕНЭ способен обеспечить максимальную зарядную энергию W_C = 360 кДж при максимальной емкости C = 28,8 мФ и максимальном зарядном напряжении $U_{зар}$ = 5,0 кВ. На рисунке 2.1.2 изображена принципиальная схема емкостного накопителя энергии. Параллельно соединенные конденсаторы C_1, C_2 … C_n заряжаются от сети переменного тока через силовой трансформатор T и выпрямитель B. Разряд конденсаторов осуществляется на испытуемый объект (*ИО*) или нагрузку ЕНЭ посредством игнитронных разрядников (*Р*) с искровым промежутком, на который подается высоковольтный импульс от блока управления игнитронами (*БУИ*) через импульсный трансформатор (*ИТ*). Последовательно с соответствующими конденсаторами в цепь зарядки включены сопротивления R_1, R_2 … R_n, которые служат для ограничения зарядного тока.

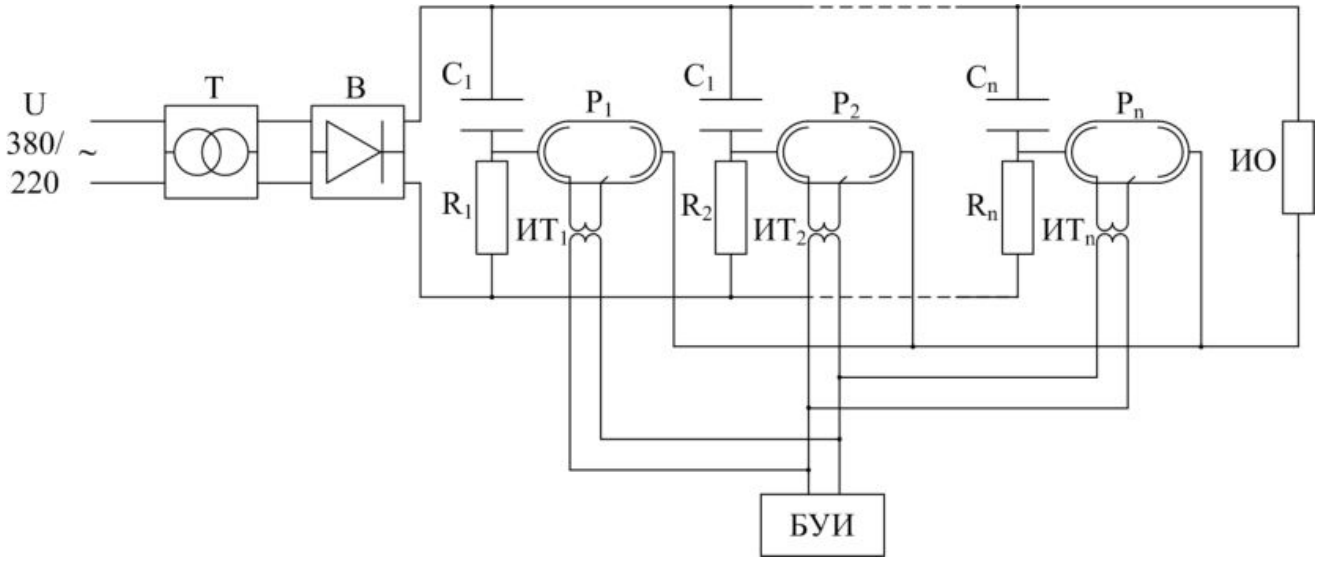


Рисунок 2.1.2 – Принципиальная электрическая схема экспериментального стенда

Разрядники выполняют функцию коммутирующего устройства, предназначенного изолировать нагрузку от накопительного элемента во время зарядки последнего, в необходимый момент включить его на нагрузку и

пропустить разрядный ток, не внося при этом изменения в характер его протекания. Игнитронные разрядники обладают значительными достоинствами: они могут коммутировать токи до 100-300 кА, имеют большую пропускную способность по заряду, протекающему в процессе коммутации (до 100 Кл), работают в широком диапазоне напряжений до 10 кВ, легко управляются, имеют большой срок службы, допускают работу в режиме повторяющихся импульсов, являются компактными [110].

Система регистрации призвана решать задачу определения величин токов и напряжений в экспериментальном процессе. Для измерения напряжения на электродах КМПУ используется резистивный делитель напряжения, который преобразует высоковольтный сигнал в низковольтный, совместимый с электронным измерительным оборудованием (цифровым осциллографом) и, таким образом, расширяет его диапазон измерения. Принцип его работы заключается в следующем: два резистивных элемента со значительным отличием величин сопротивления ($R_1 >> R_2$) соединяются последовательно, и элемент R_2 используется в качестве рычага низкого напряжения. Диапазон работы таких устройств составляет до 2 МВ. На рисунке 2.1.3 показана схема полной измерительной системы с резистивным делителем напряжения. Соотношение между входным $u_1(t)$ и выходным напряжением $u_2(t)$ будет иметь вид [112]:

$$\mathrm{u_2(t)} = \mathrm{u_1(t)}\frac{\mathrm{R_2}}{\mathrm{R_1}+\mathrm{R_2}} \approx \mathrm{u_1(t)}\frac{\mathrm{R_2}}{\mathrm{R_1}}. \qquad (2.1.1)$$

Для измерения импульсного тока, протекающего по сборному коллектору и электродам КМПУ применялся трансформатор, или пояс, Роговского. Он представляет собой тороидальный соленоид без сердечника, охватывающий провод основного контура, по которому протекает измеряемый ток $i(t)$, т. е. является воздушным трансформатором тока. При помещении вокруг токоведущего проводника тороидальной катушка трансформатора Роговского с N витками индуцированное напряжение $u_i(t)$ связано с током $i(t)$ в проводнике выражением:

$$\mathrm{u_i(t)} = \mathrm{N}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{dt}} = \mathrm{M}\frac{\mathrm{di}}{\mathrm{dt}}, \qquad (2.1.2)$$

где M – взаимная индуктивность между измерительной катушкой и проводником, Φ – магнитный поток через сечение витка S. Знак «минус», который должен быть в выражении по закону электромагнитной индукции, не учитывается, поскольку трансформаторы Роговского снабжаются знаком полярности, который указывает направление тока в проводнике так, чтобы получить положительное выходное напряжение. На рисунке 2.1.4 приведена простейшая принципиальная схема использования трансформатора Роговского для измерения токов [112, 113].

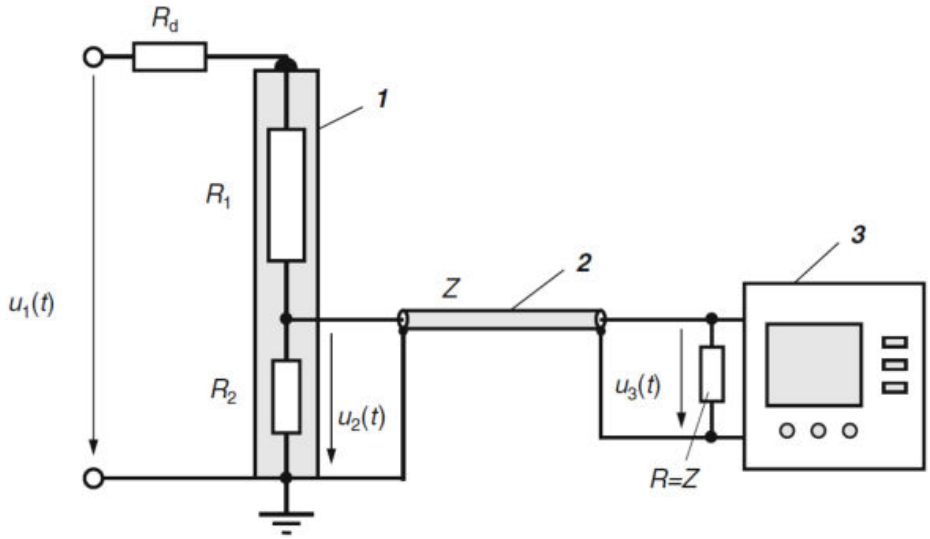


Рисунок 2.1.3 – Система измерения импульсного напряжения с резистивным делителем напряжения и цифровым регистратором: 1 – резистивный делитель напряжения, 2 – коаксиальный кабель волнового сопротивления Z, 3 – цифровой осциллограф

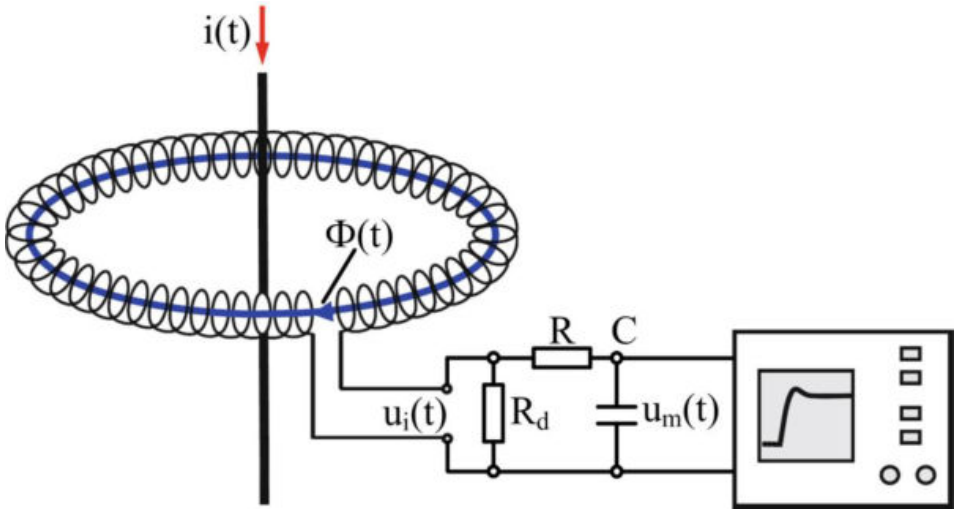


Рисунок 2.1.4 — Система измерения импульсного тока посредством трансформатора Роговского

Необходимым шагом при использовании трансформатора Роговского является интегрирование индуцированного напряжения $u_i(t)$, которое пропорционально лишь производной тока $di(t)/dt$ в измеряемой цепи. В пассивной интегрирующей схеме *RC*-компонент подключается к измерительной катушке, а напряжение $u_m(t)$, пропорциональное измеряемому току, подается на конденсатор *C*. Демпфирующий резистор R_d предназначен для подавления высокочастотных колебаний, присущих измерительной катушке. Достоинством трансформатора Роговского является то, что он позволяет производить измерения без контакта с цепью высокого напряжения и, следовательно, не оказывает никакого влияния на объект измерения.

Для регистрации сигналов токов и напряжений, снятых посредством соответственно трансформатора Роговского и делителя напряжения, в экспериментальном процессе применяются цифровые осциллографы Tektronix TDS2012c.

2.2. Методика проведения экспериментов по плазмодинамическому синтезу на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя

КМПУ относится к классу ускорителей плазмы. Наиболее простым и первым по времени ускорителем плазмы является рельсотрон, состоящий из электродов в виде двух параллельных рельс и ускоряющий плазму посредством собственного магнитного поля. Позднее стали использовать систему двух коаксиальных электродов, либо цилиндрических, либо конических. Коаксиальные импульсные ускорители были разработаны около 1957 г. сразу в нескольких лабораториях и с тех пор широко используются для разнообразных целей [114].

КМПУ также относится к классу *Z*-пинч устройств. «Пинч-эффект», или «пинчевание», используется в физике плазмы как термин, обозначающий сжатие плазмы магнитным полем протекающего по ней тока. Это явление представляет собой один из вариантов усиления первичного способа получения плазмы, осуществляемого за счет ионизации и последующего омического нагрева

вещества током, протекающим между анодом и катодом. Такой способ нагрева плазмы относится к категории кумулятивных и импульсных. В пинч-эффекте главное действующее начало – это пондеромоторная сила взаимодействия магнитного поля $\vec{B}$ с порождающим его током I:

$$d\vec{F}=\vec{j}\times\vec{B}dV=I\vec{dl}\times\vec{B}, \qquad (2.1.3)$$

где $\vec{dl}$ – длина элемента тока. Именно эта сила сжимает и удерживает плазму пинча. Когда ток I_z протекает между двумя электродами вдоль оси симметрии камеры z, а цилиндрическая колонна плазмы сжимается охватывающими ее по азимуту магнитными силовыми линиями поля B_φ, такая конфигурация установки называется Z-пинч [115] (рисунок 2.2.1). В результате протекания большого тока внутри плазменного канала происходит разогрев вещества, давление там повышается, и газодинамические силы стремятся расширить канал. При некотором неизменном токе может установиться равновесие между электродинамическими силами, сжимающими канал, и газодинамическими силами, расширяющими его. Если ток резко возрастает, то резко увеличиваются электродинамические силы, а газодинамические силы, обусловленные нагревом газа, представляющим собой инерционный процесс, не могут возрасти достаточно быстро. В результате происходит сжатие канала – пинч-эффект.

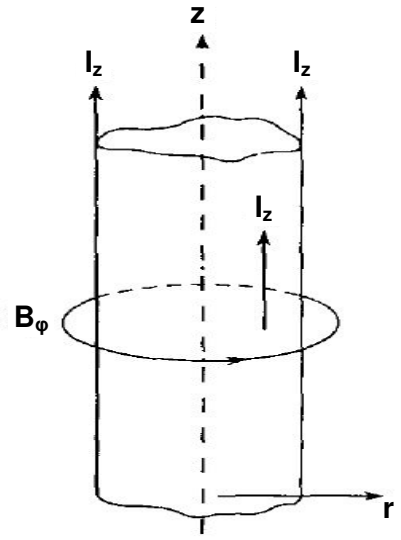


Рисунок 2.2.1 – Классический Z-пинч

Совокупность процессов, протекающих в КМПУ как особом типе Z-пинч ускорителя, включает в себя следующие стадии: начальная стадия, стадия

движения токово-плазменной оболочки, стадия удержания, стадия турбулентности и развала. На начальной стадии при подаче напряжения на поверхности изолятора, разделяющего электроды, происходит расплавление прекурсоров, ионизация газа и прекурсоров в относительно тонком слое. В случаях неправильно организованной начальной стадии пробой может пойти не вблизи поверхности изолятора и/или неравномерно, и тогда финальные параметры разряда и плазменной струи будут невысоки. Для улучшения равномерности пробоя возможно применение предыонизации.

По мере нарастания тока пондеромоторная сила увеличивается, токово-плазменная оболочка пытается схлопнуться к оси, и начинается стадия движения. Одним из вариантов движения является модель «магнитный поршень – ударная волна», когда токовый слой движется настолько быстро, что перед ним образуется ударная волна, во фронте которой происходит ионизация вещества. После схождения токово-плазменной оболочки к оси устанавливается равновесное состояние пинча, или режим удержания. В дальнейшем, на стадии турбулентности и развала, в пинче развиваются сначала магнито-гидродинамические неустойчивости, а затем вступают в действие эффекты электронной магнитной гидродинамики, которая характеризуется обрывами тока и разрывами плазменной оболочки, что в конечном итоге приводит к развалу плазменного образования.

КМПУ входит в категорию *Z*-пинч устройств, называемых электродными импульсными плазменными ускорителями (плазменными пушками), работа которых основана на прохождении тока через плазму, которая имеет непосредственный контакт с электродами, подключенными к источнику напряжения. Применение импульсного источника питания позволяет получать максимальные разрядные токи до 10^6 А при мощности электрического разряда в ускорителе до 10^{10} Вт. Продолжительность электрического разряда изменяется от нескольких микросекунд до сотен микросекунд.

Импульсные плазменные ускорители и КМПУ в частности обладают следующими достоинствами: 1) в этих системах реализуются мощности

электрического разряда, не достижимые в стационарных плазменных ускорителях и плазмотронах (для которых характерны дозвуковые плазменные течения и меньшие уровни энтальпии плазменной струи и сосредоточенности энергии); 2) благодаря высокой мощности разряда возможно производить процесс приготовления рабочего вещества в процессе разряда; 3) способность генерировать плазменные сгустки позволяет создавать саморегулирующиеся плазменные конфигурации с высокими значениями pT-параметров; 4) проблемы согласования электрических и магнитных полей в рабочем объеме являются менее существенными, чем в случае стационарных плазменных ускорителей. Критерием разделения импульсных и стационарных (или квазистационарных) ускорителей является время $\tau_0 = l_0/\upsilon$, где l_0 – длина ускорительного канала, υ – характерная скорость плазмы. При временах разряда, близких к τ_0, осуществляется импульсный режим; если длительность разряда $\tau >> \tau_0$, то происходит переход в стационарный режим и ухудшается качество выходящего потока [115].

Применение в данной работе именно КМПУ определяется вышеуказанными преимуществами, а также специальными задачами. В целом ряде импульсных методов часто бывает нужно не только быстро ввести энергию в плазму, но и мгновенно снять воздействие или охладить плазму. Такая необходимость существует в тех процессах, где целью работы является получение метастабильных состояний или дисперсных материалов. Плазмодинамический синтез (ПДС) относится именно к такой категории методов, поскольку в нем происходит перевод вещества, находящегося в жидкофазном состоянии, в область pT-параметров, где возможно формирование новых материалов в нано- и микроразмерном состоянии, а затем его резкое охлаждение.

При осуществлении ПДС использовался импульсный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ), разработанный в Томском политехническом университете [2]. Существует несколько специфических модификаций КМПУ, адаптированных для решения конкретных прикладных задач, в том числе таких, как метание макротел, получение

ультрадисперсных порошков различных материалов систем *Ti-N*, *B-C-N*, *W-C*, *C-N*, и др., нанесение покрытий на мишень. С целью поиска решения проблемы получения ультрадисперсного порошка карбида кремния проведен цикл экспериментов по разработке конструкции КМПУ, приспособленной для решения нетривиальной задачи. В работе [116] приводятся данные о возможности получения ультрадисперсного продукта системы *C-N* с помощью КМПУ. Анализ синтезированного таким способом ультрадисперсного материала показал наличие в продукте фаз на основе вольфрама, возникновение которых связано с электроэрозией материала центрального электрода. Плотные примесные фазы в частности карбида вольфрама (W_2C), несмотря на незначительное содержание в продукте (порядка 2-3% от всей массы), затрудняют проведение аналитических исследований продукта синтеза, в частности, дифракционными и энергодисперсионными методами [117]. Использование вольфрамового центрального электрода является существенным недостатком разрабатываемой технологии на основе КМПУ. Поэтому задачей при разработке экспериментальной установки являлось создание конструкции КМПУ, позволяющей генерировать углеродную плазменную струю, не загрязненную металлическими примесями, т. е. материалом центрального электрода.

С целью синтеза ультрадисперсного продукта системы *Si-C* разработана оригинальная конструкция центрального электрода магнитоплазменного ускорителя, приведенная на рисунке 2.2.2. Жестко закрепленная графитовая вставка предотвращает электроэрозию металлических частиц металлического (латунного) хвостовика в камеру-реактор (КР) КМПУ, а следовательно, и в синтезируемый продукт. В канал формирования плазменной структуры закладывались исходные прекурсоры – смесь *Si* и *C* в соотношении, близком к стехиометрическому, XRD-картины которых представлены на рисунке 2.2.3. Общий вид разработанной конструкции магнитоплазменного ускорителя приведен на рисунке 2.2.4. Описываемая конструкция стала основой патента, полученного группой авторов, включающей автора данной диссертационной работы [118].

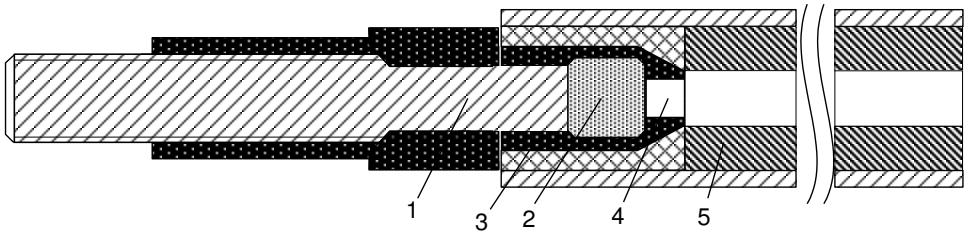


Рисунок 2.2.2 – Конструкция узла центрального электрода: 1 – центральный металлический электрод-хвостовик; 2 – графитовая вставка центрального электрода; 3 – стеклопластиковый изолятор; 4 – канал формирования плазменной структуры; 5 – электрод-ствол

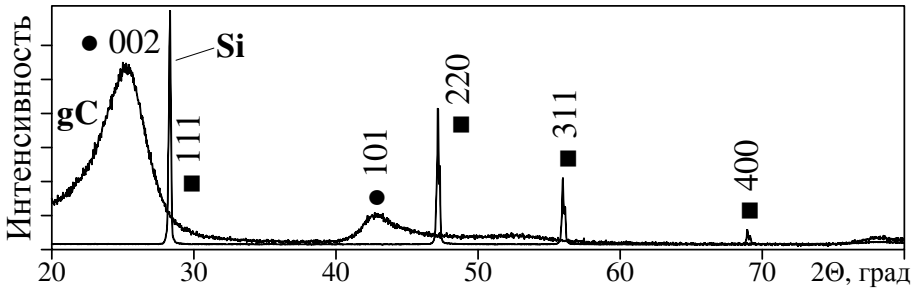


Рисунок 2.2.3 – XRD-картины прекурсоров: кремния (*Si*) и углерода (*gC*)

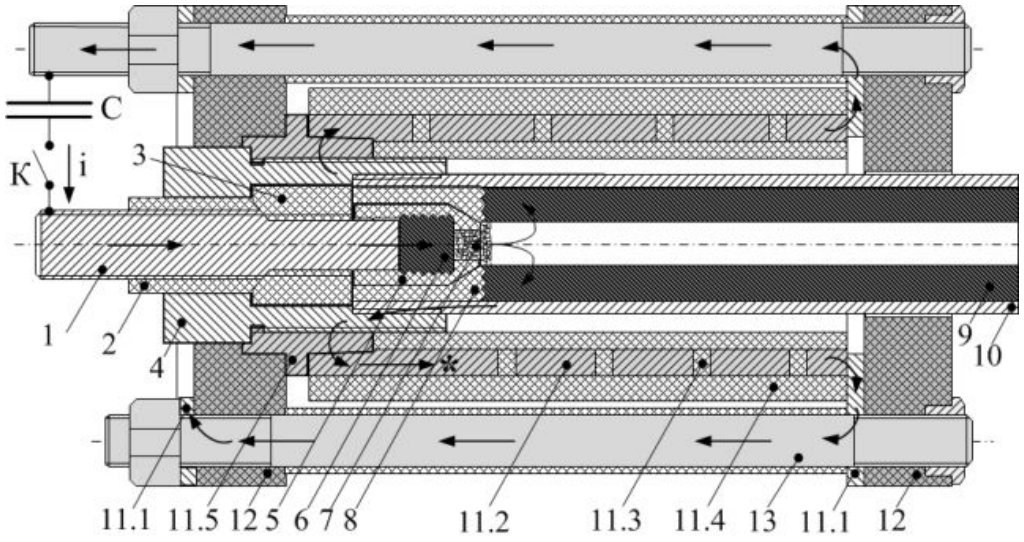


Рисунок 2.2.4 – Устройство КМПУ с графитовыми электродами: 1) хвостовик центрального электрода, 2) проходной изолятор, 3) опорный изолятор, 4) стальной корпус, 5) стеклопластиковый изолятор, 6) графитовая вставка, 7) КФПС со смесью прекурсоров *Si+C*, 8) стеклопластиковый вкладыш, 9) графитовый УК, 10) обойма из нержавеющей стали, 11) индуктор: 11.1) контактные фланцы, 11.2) соленоид, 11.3) витковая изоляция, 11.4) корпус индуктора, 11.5) контактная муфта, 12) стяжные фланцы, 13) токоведущие шпильки

Спроектированная конструкция магнитоплазменного ускорителя имеет следующие конструкционные параметры: длина УК $l_{УК}$ = 169 мм, диаметр ускорительного канала $d_{УК}$ = 9,5 мм, длина канала формирования плазменной структуры (КФПС) $l_{КФПС}$ = 10 мм, диаметр $d_{КФПС}$ = 8 мм. Параметры КР при истечении плазменного потока в свободное пространство составляли $l_{КР}$ = 620 мм, $d_{КР}$ = 210 мм. Спроектированный лабораторный стенд приведен на рисунке 2.2.5.

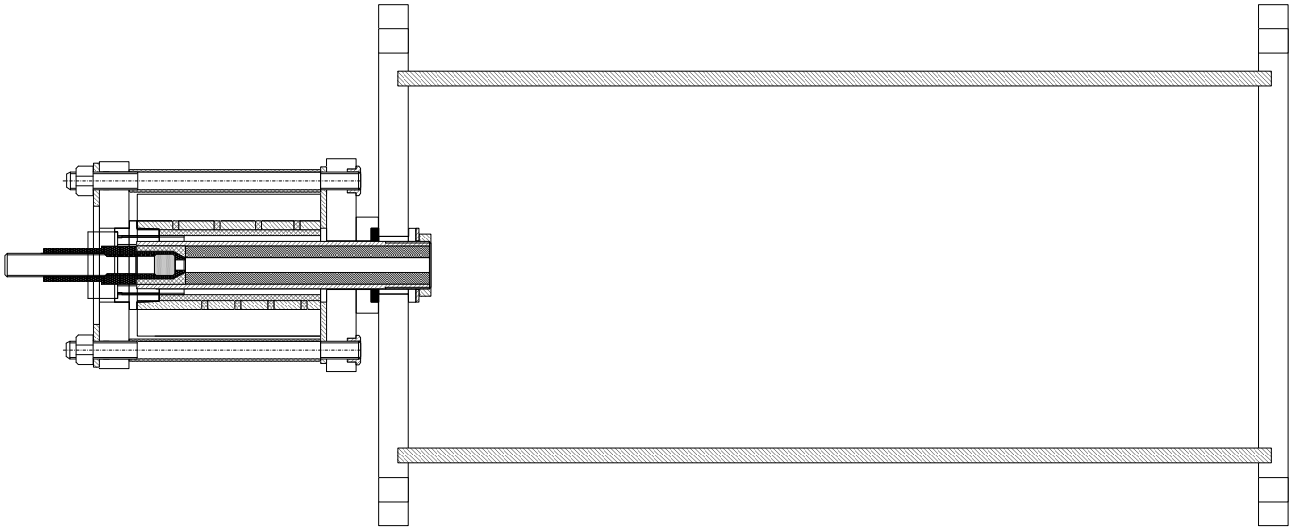


Рисунок 2.1.5 – Конструкция экспериментальной установки при истечении

С использованием разработанной конструкции узла центрального электрода проведены эксперименты, в рамках которых решались различные задачи получения кристаллических фаз системы *Si-C*. Первостепенной задачей исследования являлось проведение серии предварительных экспериментов с целью демонстрации принципиальной возможности синтеза нанокристаллического карбида кремния. Важную роль в процессах ускорения плазмы имеют такие характеристики, как форма производной тока, характеристики изолятора (КФПС), давление и состав газовой атмосферы, зарядные напряжение и энергия, геометрия истечения плазменной струи и др. [115]. Поэтому в дальнейшем возникала необходимость изучения влияния указанных выше параметров на процесс и продукт плазмодинамического синтеза для получения порошкообразного материала с требуемыми характеристиками (фазовым составом, дисперсностью) за счет выявления оптимальных условий синтеза.

2.3. Методики проведения аналитических исследований порошкообразного продукта

Порошки, синтезированные методом ПДС, исследовались без предварительной обработки с помощью метода рентгеновской дифрактометрии (X-Ray diffraction – XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (*CuKa*-излучение, λ = 1,5406 Å) со ступенчатым сканированием в диапазоне 2θ = 20˚ – 80˚ (скорость сканирования – 2˚/мин) по геометрии Брэгга-Брентано. Особенность такой геометрии рентгеновской съемки: отличные результаты разрешения, форма профилей линий, большая проникающая способность, что обуславливает высокую статистику кристаллитов порошкообразного образца.

Метод XRD использовался для анализа фазового и гранулометрического состава синтезированных порошковых продуктов. Идентификация дифракционных пиков проводилась с помощью базы данных PDF4+. Количественный рентгеноструктурный анализ (РСА) дифракционных картин (XRD-картин) осуществлялся программным пакетом Powder Cell 2.4 для Windows (PCW 2.4), в основе которого лежит метод Ритвельда. Расчет в данном случае производится путем минимизации суммы взвешенных квадратов разницы между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью на каждом этапе цифрового расчета порошковой дифрактограммы. Метод Ритвельда требует знания приблизительной кристаллической структуры всех фаз в смеси [119].

Для оценки морфологии и размеров частиц синтезированных порошков использовались методы: 1) сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy – SEM) с использованием микроскопов: Hitachi TM 3000; Quanta 200 3D и JEOL JSM 7500FA с приставками энергодисперсионной спектроскопии (energy-dispersive spectroscopy – EDS); 2) просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron microscopy – TEM) с использованием микроскопа Phillips CM 12; 3) просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (high resolution TEM – HRTEM) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100F с приставкой EDS.

2.4. Методика получения керамических образцов с помощью метода искрового плазменного спекания

В области получения керамических образцов выделяются следующие направления: безнапорное спекание [120]; горячее прессование [121]; спекание под давлением газа [122]; горячее изостатическое прессование [123]; спекание при сверхвысоком давлении [124]; искровое плазменное спекание [125]; флэш-спекание (мгновенное спекание) [126]. Среди всех методов компактирования выделяется метод искрового плазменного спекания (в англоязычной литературе наиболее используемый термин spark plasma sintering – SPS). Этот метод характеризуется одновременным приложением давления и импульсного тока. Принципиальная схема устройства и для осуществления SPS и описание механизма спекания приведены на рисунке 2.4.1. Ток проходит через графитовую матрицу (а также через сам образец в случае проводящих материалов). Исходный порошок нагревается посредством искрового разряда между частицами, а графитовая матрица нагревается импульсным током, поэтому порошок нагревается как внутри, так и снаружи для проводящих материалов, в отличие от обычного спекания и горячего прессования, где тепло обеспечивается только внешними нагревательными элементами. Это позволяет обеспечить очень высокую скорость нагрева без повреждения оборудования и образца: в течение минут можно получить полностью спеченный образец по сравнению с часами или даже днями при обычном спекании. В силу одновременности приложения к образцу как давления, так и температуры возможно высокое уплотнение материала при более низких температурах спекания сравнительно со спеканием без давления, что приводит к менее интенсивному росту зерна. Более низкие температуры процесса и более короткие времена выдержки позволяют обеспечить спекание нанодисперсных порошков до почти теоретических значений плотности с наименьшим ростом зерна и компактировать плохо спекаемые материалы, в том числе, карбид кремния.

К настоящему моменту имеется несколько объяснений механизмов процесса SPS. Обычно процесс спекания разделяют на четыре этапа: активацию и очистку порошка, образование и рост спекающего канала, быстрое уплотнение и уплотнение при пластической деформации. Первые два этапа стимулируются искровым разрядом между частицами, который удаляет поверхностный оксид и нагревает поверхность порошка. Канальные образования образуются в результате процессов испарения, конденсации и диффузии. Третьему и четвертому этапам способствует текущий через канал ток, который нагревает материал по закону Джоуля-Ленца. Скорость уплотнения повышается (третья ступень) и усиливается при приложении давления (четвертый шаг). Степень уплотнения образца зависит от приложенных к образцу давления и температуры [127].

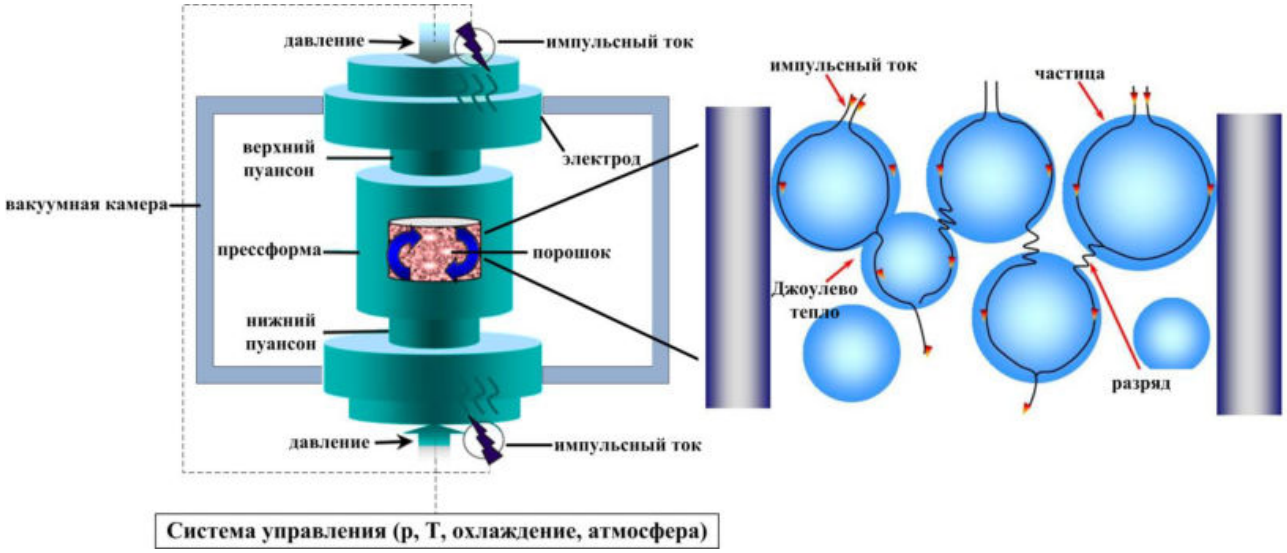


Рисунок 2.4.1 – Принципиальная схема устройства и механизма SPS

Синтезированный ПДС продукт использовался для получения керамики с помощью метода SPS. Применялась система искрового плазменного спекания GT Advances Technologies SPS10-4. Полученные керамические образцы подвергались дополнительной обработке для изучения микроструктуры поверхности. Сначала производилась шлифовка образцов (с использованием алмазных шлифовальных дисков 54, 18, 6, 3 мкм), а затем их полировка (с использованием полировальных тканей 6, 3, 1, 0,25 мкм и соответствующих алмазных суспензий и смазок) с помощью шлифовально-полировального станка Forcipol 1V. Как отмечалось в обзоре литературы, карбид кремния является чрезвычайно стойким к внешним

воздействиям материалом, поэтому был произведен тщательный обзор возможных методов травления поверхности образца для изучения микроструктуры. В итоге был подобран следующий режим химического травления с использованием расплавов солей. Полированные образцы травили в расплавленной соли $KOH\text{-}KNO_3$ (массовое соотношение 50:50) при 480 ˚C в течение 1 мин в никелевом стакане. Поскольку процедура травления требует присутствия кислорода для травления, поэтому процесс проводился на воздухе. Травление позволило выявить микроструктуру поверхности, в том числе границы зерен.

Подготовленные таким образом керамические образцы пригодны для их дальнейшего исследования, в том числе для изучения микроструктуры продукта методом сканирующей микроскопии (микроскоп Hitachi TM3000), исследования физико-механических характеристик: твердости методом Виккерса (твердомер Galileo Isoscan HV2 OD), плотности методом гидростатического взвешивания.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НА ПРОЦЕСС И ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

3.1 Принципиальная возможность получения карбида кремния в гиперскоростной плазменной струе

Для демонстрации принципиальной возможности синтеза ультрадисперсного карбида кремния в гиперскоростной струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы проведена начальная серия экспериментов при параметрах, типичных для экспериментальной системы с графитовыми электродами. Основные результаты исследований по тематике настоящего раздела являются основой работ [128, 129]. Согласно известным данным [130], температура дугового разряда в углеродной системе с током более 100 кА составляет порядка 10^4 К, что обеспечивает переход смесевого материала прекурсора в плазменное состояние и протекание процесса плазмохимического синтеза. Исходные энергетические параметры принимались в виде следующих значений: емкость конденсаторных батарей C = 6,0 мФ, зарядное напряжение $U_{зар}$ = 3,5 кВ.

Прекурсорами ПДС являлись аморфный углерод (сажа) и микроразмерный порошок кристаллического кремния. Прекурсоры в массовом соотношении (*Si*:C = 2:1) массой ~1,0 г помещались в КФПС. Указанное соотношение выбрано как близкое к стехиометрическому для карбида кремния. Токопроводящая смесь прекурсоров одновременно выполняла функцию перемычки между центральным электродом и электродом-стволом, обеспечивая инициирование дугового разряда типа *Z*-пинч в ускорительном канале при замыкании контура электропитания.

Прямой ПДС ультрадисперсного карбида кремния реализован при истечении плазменной струи в КР, заполненную аргоном при нормальном

давлении и комнатной температуре. Полученный импульс тока длительностью ~300 мкс имеет следующие параметры: амплитуда тока I_m = 101 кА, максимальное напряжение на электродах КМПУ U_m = 1,16 кВ, мощность разряда P_m = 115 МВт, подведенная энергия W = 18 кДж. Полученные осциллограммы процесса приведены на рисунке 3.1.1.

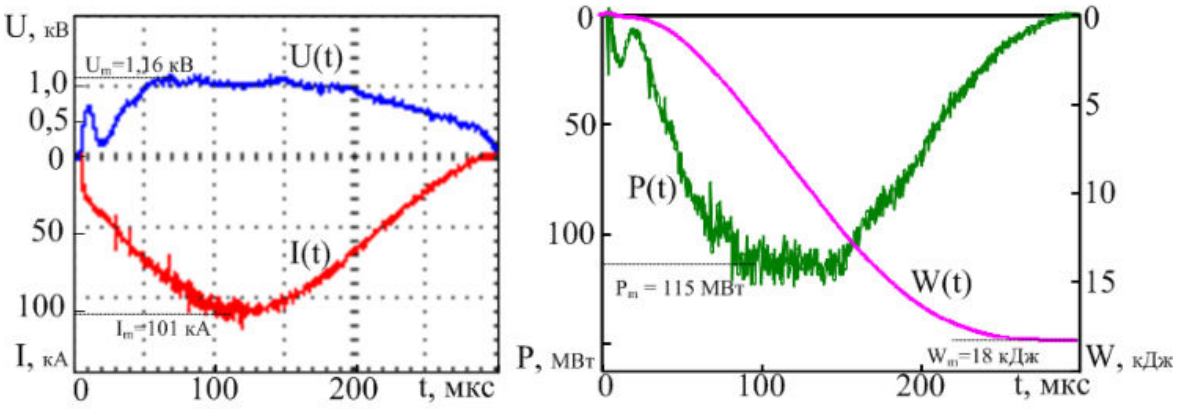


Рисунок 3.1.1 – Типичные осциллограммы рабочего тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$ на электродах КМПУ, кривые мощности $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$

После полного осаждения производился сбор порошкообразного синтезированного продукта со стенок КР. Продукт имел серый цвет, его масса составляла ~1 г. Без дополнительной обработки продукт синтеза исследовался методами XRD. На рисунке 3.1.2,б приведена типичная XRD-картина синтезированного порошка. Совокупность когерентных рефлексов показывает, что продукт включает в себя несколько кристаллических фаз, преимущественно образуется структура карбида кремния кубической сингонии *β-SiC*. Пять основных высокоинтенсивных пиков дифрактограммы при углах 2θ ≈ 36˚, 41˚, 60˚, 71˚ могут быть проиндексированы индексами Миллера как 111, 200, 220 и 311 рефлексы *β-SiC* (JCPDS № 00-029-1129, пространственная группа *F-43m* 216). Также имеются пики слабой интенсивности при углах 2θ ≈ 29˚, 26˚, 44˚, 47˚, которые могут быть отнесены к соответствующим кристаллическим плоскостям кубического кремния *Si* (JCPDS № 00-027-1402, пространственная группа *F43/d-32/*m 227) и углерода *C* в виде графита (JCPDS 00-041-1487, пространственная группа *P6-3mc* 186). Кроме того, можно предположить наличие в продукте иной, нежели графит, чисто углеродной фазы – *C* (Onions) или луковичных структур

(JCPDS 00-075-0444, пространственная группа *R-3m* 166), главный рефлекс (002) которой проявляет себя максимумом интенсивности на дифрактограмме при угле $2\theta \approx 29^{\circ}$. Однако, согласно формуле Дебая-Шерера, расширение графитового пика может объясняться и высокой дисперсностью графита. Потому в дальнейшем при количественных расчетах для корректности получаемых результатов будет учитываться только фаза графита. Сравнение дифрактограммы продукта с дифрактограммой исходного кремния и углерода (рисунок 3.1.2,а) также приводит к выводу, что пики слабой интенсивности относятся к фазам кремния и углерода, атомы которых не вступили в реакцию соединения между собой с образованием карбида кремния.

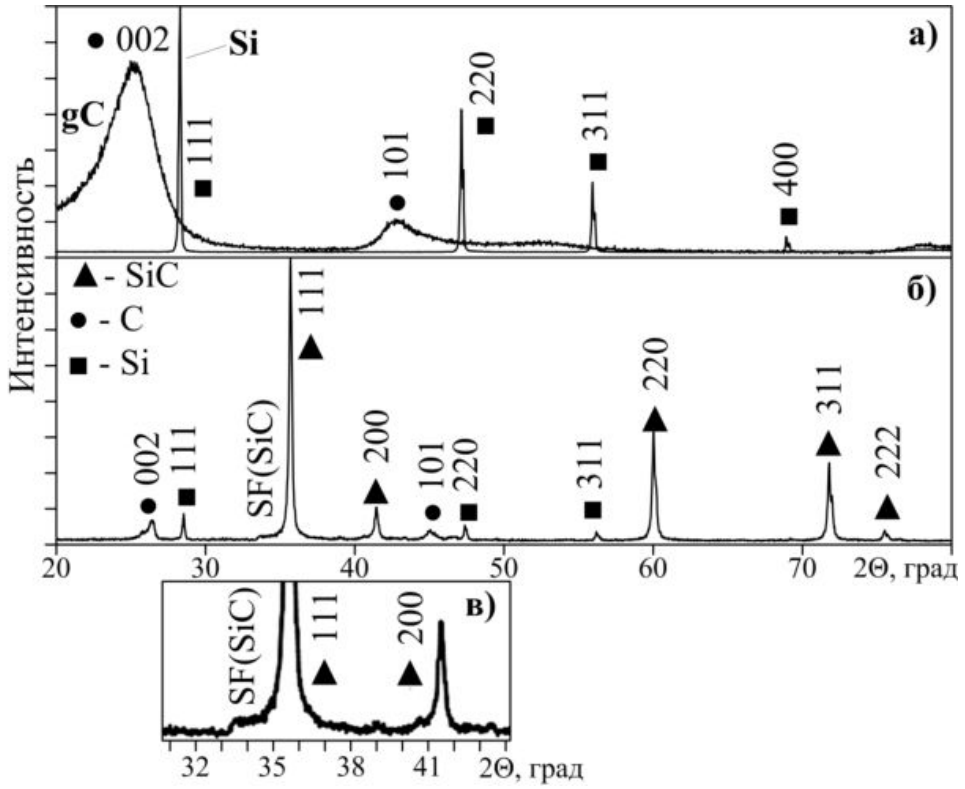


Рисунок 3.1.2 – XRD-картины смеси прекурсоров (а) и порошка ПДС (б) и увеличенное изображение главного максимума *SiC* (в)

Все дифрактограммы имеют характерный пик низкой интенсивности при углах 34° вблизи пика максимальной интенсивности *β-SiC* (111), который изображен на рисунке 3.1.2,в. Такой пик имеется на XRD-картинах в большинстве исследований по синтезу нанопорошков *SiC*. Считается, что этот пик свидетельствует о наличии в структуре карбида кремния плоских дефектов или 2*D*-дефектов (также называемых дефектами укладки и микродвойниками –

stacking faults SF) [131, 132]. Существует и альтернативное представление о том, что слабый пик при угле $2\theta \approx 33{,}5^{\circ}$ может указывать на небольшое содержание гексагонального карбида кремния *α-SiC* в продукте, но в таком случае должен наблюдаться набор отражений, расположенных практически симметрично относительно основного максимума интенсивности *β-SiC* (111) ($2\theta = 33^{\circ} – 37^{\circ}$) из-за характерной последовательности отражений гексагональной фазы. Однако на настоящей дифрактограмме наблюдается асимметрия, поэтому допустим вывод об отсутствии *α-SiC* в продукте синтеза и наличии плоских дефектов SF.

На основании дифрактограммы синтезированного продукта производился РСА, основные результаты которого сведены в таблице 3.1.1. В таблице указаны расчетные значения содержания и средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) карбида кремния кубической сингонии, кремния и углерода, а также соответствующего фактора добротности расчета $s = R_{wp}/R_{exp}$, приемлемые значения которого свидетельствуют о верности расчета. Наибольшее содержание в продукте синтеза имеет *β*-фаза карбида кремния, что показывает адекватность выбора экспериментальных параметров и доказывает исходное предположение о возможности синтеза карбида кремния в гиперскоростной струе, генерируемой магнитоплазменным ускорителем. Содержание углерода в продукте синтеза превосходит содержание кремния, что можно объяснить ростом массы углерода в зоне химической реакции за счет графита, эродируемого с поверхности УК.

Судя по величинам внутренних упругих микроискажений $\Delta d/d$ и значениям постоянной решетки *a*, карбид кремния со средним размером ОКР ~60 нм характеризуется определенным уровнем дефектности структуры, появление которой объясняется динамическим характером синтеза.

Таблица 3.1.1 – Основные данные РСА

Фаза	Содержание, % масс.	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	$s = R_{wp}/R_{exp}$
		Эксп.	PDF4+			
β-SiC	73,0	a = 4,3487	a = 4,3480	61,0	0,3	R_{wp} = 25,0 R_{exp} =10,0 s = 2,5
gC	19,3	a = 2,4295 c = 6,7954	a = 2,4700 c = 6,7900	15,0	0,7	
cSi	7,7	a = 5,4054	a = 5,4190	26,0	3,4	

На рисунке 3.1.3,а показан типичный SEM-снимок (Quanta 200 3D) синтезированного порошкообразного продукта, демонстрирующий скопление кристаллических частиц с размерами не более 500 нм в форме многогранников и их агломератов. Для выбранной области данного SEM-изображения проводился элементный анализ. На рисунке 3.1.3,б представлены результаты проведенного элементного анализа. Содержание углерода практически равно содержанию кремния (в атомном соотношении), присутствует незначительный избыток содержания углерода, что в целом согласуется с величиной общего содержания углерода и кремния по данным XRD-анализа, а также их изначальным стехиометрическим соотношением. Присутствие в продукте *Ag* и *Al* объясняется соответствующим напылением на образец для получения электропроводящего слоя.

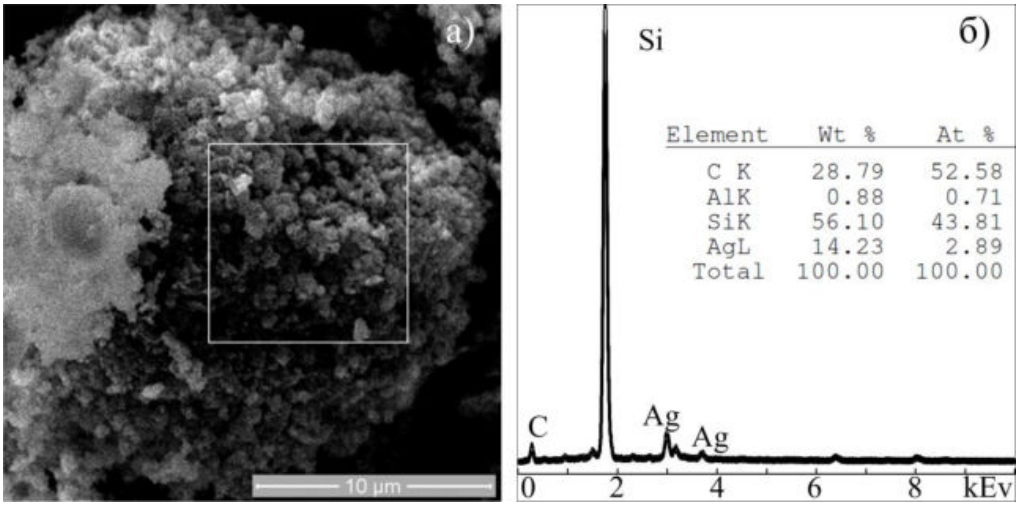


Рисунок 3.1.3. SEM-снимок синтезированного порошка (а) и результаты элементного анализа (б)

На рисунках 3.1.4,а показаны SEM-изображения (JEOL JSM 7500FA) синтезированного порошкообразного продукта. Приведенное скопление в основном включает частицы в виде призм с основанием в виде треугольников либо усеченных треугольников. Их линейные размеры объектов достигают 500 нм, но в основном частицы имеют размеры до ~100 нм. Содержание такого типа частиц является преобладающим; они имеют близкую форму и поэтому относятся к одной и той же кристаллической фазе. На рисунке 3.1.4,б приведено STEM-изображение, которое включает типичное скопление частиц продукта.

Карты распределения кремния и углерода для указанного скопления, которые приведены на рисунках 3.1.4,в и 3.1.4,г, получены с использованием EDX-анализа. Указанные химические элементы идентифицированы во всех в частицах основного типа, поэтому эти частицы, по-видимому, относятся к соединению кремния и углерода.

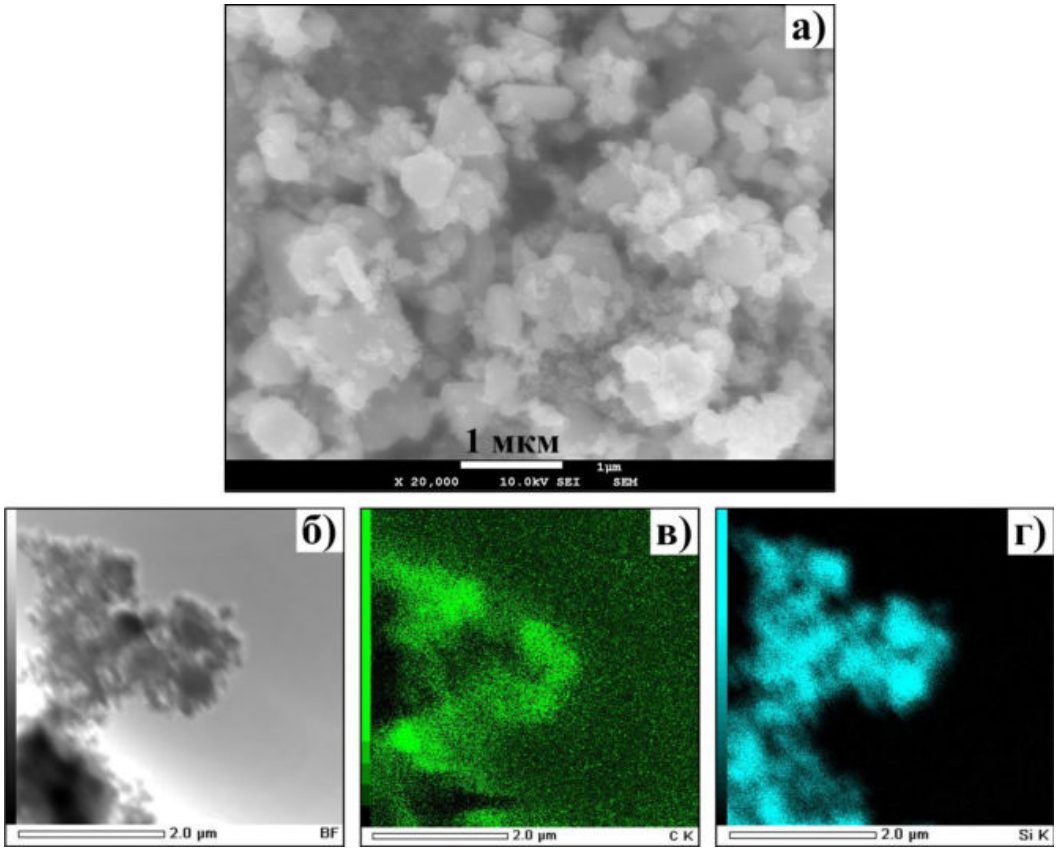


Рисунок 3.1.4. SEM-снимок синтезированного продукта (а) и результаты EDS-анализа: STEM-снимок (б); *C*-картирование (в); *Si*-картирование (г)

Вышеприведенные данные удалось подтвердить и дополнить результатами исследований методами TEM, в том числе HRTEM. На рисунке 3.1.5 приведены TEM-снимки продукта синтеза. Обзорный светлопольный TEM-снимок (рисунок 3.1.5,а) демонстрирует скопление частиц синтезированного продукта, которое состоит главным образом из кристаллографически правильно оформленных объектов *1*, представляющих собой в плане равносторонние треугольники с усеченными вершинами. Представленная форма объектов *1* является типичной для монокристаллов карбида кремния кубической сингонии [133]. Максимальный размер кристаллов составляет ~500 нм, а по толщине – ~200 нм. Объекты *1* окружены многочисленными значительно меньшими по размеру объектами *2*,

морфологию которых сложно охарактеризовать при таком разрешении. Также продукт включает небольшое количество округлых объектов *3* со средними размерами ~25-50 нм. Объекты типов *2* и *3* принадлежат к кремнию и углероду – непрореагировавшим прекурсорам синтеза. По картине электронной дифракции на выделенной области (SAED) (рисунок 3.1.5,б), рассчитаны значения межплоскостных расстояний для указанных на рисунке отражений, которые совпадают со стандартными для карбида кремния кубической сингонии. На соответствующих темнопольных микроснимках (рисунки 3.1.5,в и г) отчетливо видно свечение отражающих плоскостей объектов *1* в свете когерентных рефлексов *SiC* (111) и (222). В свете этих же дифрагированных пучков наблюдается свечение сравнительно мелких частиц этой фазы.

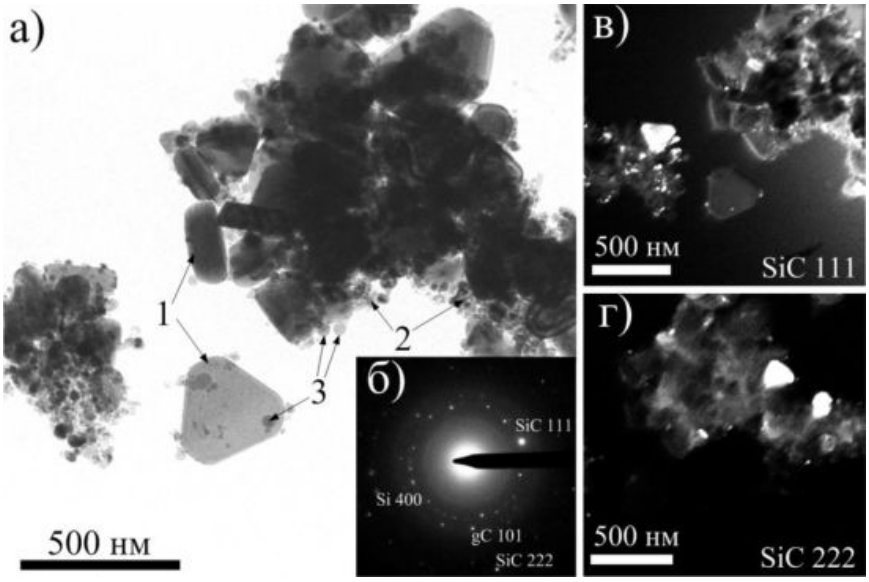


Рисунок 3.1.5 – Данные TEM продукта синтеза: светлопольным снимок (а), SAED (б), темнопольные снимки (в, г)

Для большей убедительности результатов на 3.1.6,а приведен светлопольный TEM-снимок одного из наиболее крупных объектов *1* и SAED, снятая на нем и практически идеальная по расположению рефлексов {111} и величине межплоскостных расстояний d_{111} = 0,251032 нм для *β-SiC*. Такой же объект в ином ракурсе и с явно выделяющейся системой экстинкционных контуров показан на рисунке 3.1.6,б. В совокупности, приведенные на рисунках 3.1.5 и 3.1.6 данные однозначно показывают, что объекты *1* являются монокристаллами кубического карбида кремния *β-SiC*.

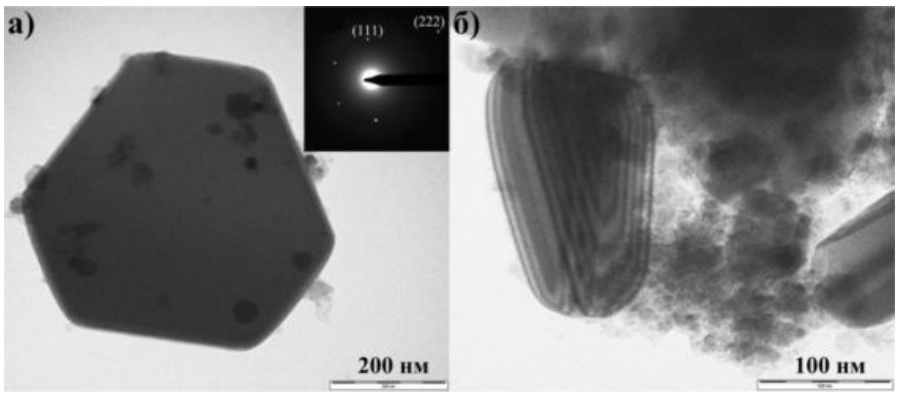


Рисунок 3.1.6 – ТЕМ-снимки монокристаллов *SiC* в продукте ПДС (*Si*:*C* – 2,5:1): крупный монокристалл и снятая на нем SAED (а), монокристалл с системой экстинкционных контуров (б)

Форма большинства кристаллитов продукта соответствует форме Вульфа, типичной для симметрии $\bar{4}3m$ карбида кремния *β-SiC* [134]. Такой тип симметрии в совокупности с гранецентрированной кристаллической решеткой (индекс *F* в обозначении пространственной группы), что соответствует номеру пространственной группы 216, полностью отождествляет геометрически карбид кремния кубической сингонии со структурой сфалерита *ZnS* (цинковая обманка), а также структурой алмаза. Отличаются все указанные структуры только величинами параметра элементарной ячейки *a*, и, таким образом, частицы данных структур кристаллизуются в полностью одинаковых формах, которые сводятся к гексатетраэдрическому классу. Базовыми формами таких кристаллов является гексатетраэдр и его производные – тетраэдр, гексаэдр, ромбододэкаэдр, тригонтритетраэдр, тетрагонтритетраэдр, тетрагексаэдр. На рисунке 3.1.7 изображены наиболее вероятные теоретические формы кристаллов сфалерита (а) и их реальные макроразмерные монокристаллические аналоги (б). Большая часть частиц карбида кремния визуально близка к указанным формам. Неизменность принципиальных форм частиц разных размеров вкупе с наличием экстинкционных контуров вполне согласуется с имеющимися данными о механизме роста кристаллов карбида кремния (рисунок 3.1.7,в) [135].

Основными свидетельствами монокристалличности *SiC* является появление на многих объектах контуров экстинкции по всему телу кристалла, как это видно практически на всех приведенных выше ТЕМ-снимках, светлопольных и

темнопольных, а также наличие дальнего порядка на HRTEM-снимках. При этом синтезированные монокристаллы карбида кремния могут иметь разные габитусы, как это показано на рисунке 3.1.8.

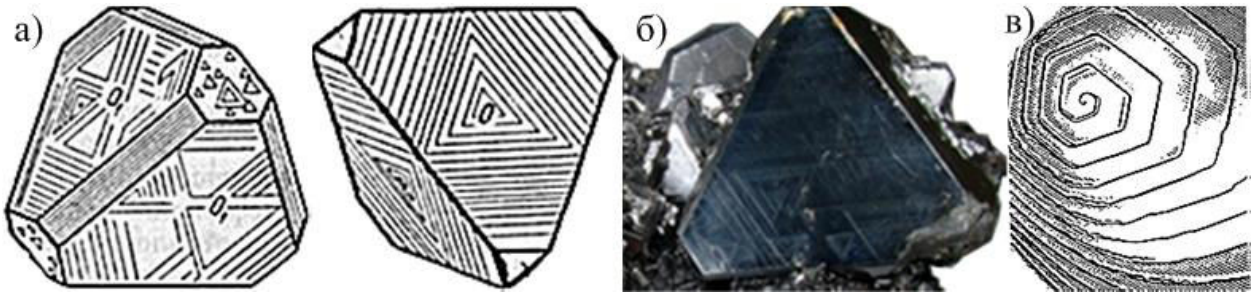


Рисунок 3.1.7 – Формы кристаллов сфалерита и *SiC*: теоретические формы роста кристаллов сфалерита (а), макроразмерные кристаллы сфалерита (б), рост кристаллов карборунда (в)

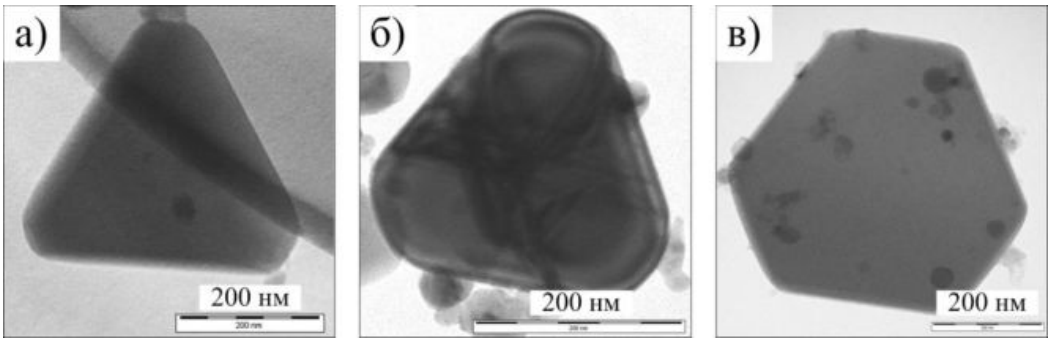


Рисунок 3.1.8 – ТЕМ-снимки монокристаллов *SiC* различных форм

В основном, частицы *SiC* в плане имеют форму равностороннего треугольника с одинаково усеченными вершинами с различной степенью усечения, вплоть до приобретения формы равностороннего шестиугольника. Появление такого разнообразия форм может объясняться, во-первых, возможностью появления таких форм вследствие основного закона кристаллографии – закона постоянства углов, согласно которому габитус кристалла может меняться при сохранении соответствующих значений углов, а во-вторых, такое явление естественно для динамического неравновесного процесса. Близкие к указанным формы роста кристаллитов карбида кремния кубической сингонии, к которой относится и выбранная структурная модель *SiC*, выявлены в статьях [72, 107, 136, 137].

По совокупности ТЕМ-изображений видно, что толщина кристаллитов в большинстве случаев меньше их характерных размеров в плане *D*. При этом

прослеживается тенденция увеличения отношения характерного размера *D* к толщине кристаллитов *h* с увеличением *D*. Так при *D* около 100 нм это отношение близко к 1, а при *D* около 1 мкм может достигать 5 и более. Остается не совсем понятной причина изменения степени усечения вершин треугольника (в плане).

На рисунке 3.1.9,в показан участок частицы с плотноупакованными атомными плоскостями *SiC* (111) (*d* = 2,51 Å). Судя по TEM-снимкам рисунков 3.1.9,а и 3.1.9,б, частицы *SiC* включают в себя плоские дефекты SF, обнаруженные ранее при исследовании методом XRD. Образование таких структурных дефектов обусловлено низким уровнем энергии образования дефектов [138].

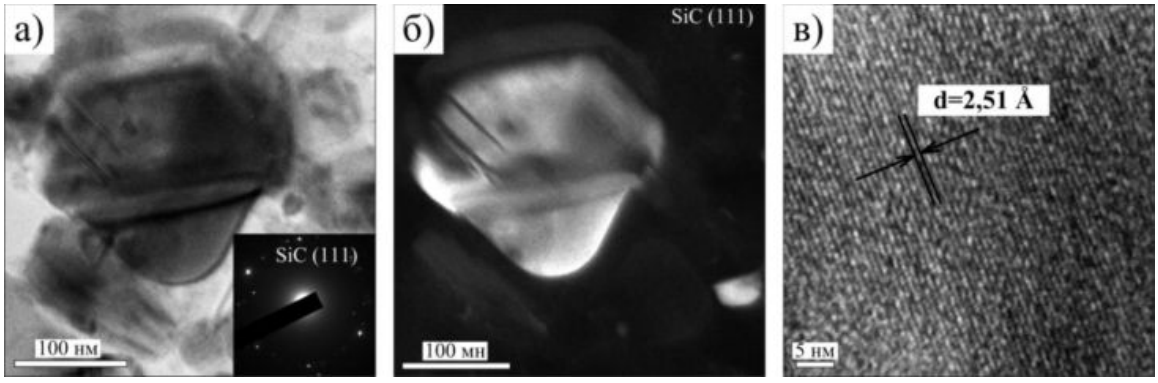


Рисунок 3.1.9 – Результаты TEM продукта: а) светлопольный TEM-снимок и SAED, б) темнопольный TEM-снимок в свете отражающих плоскостей рефлекса *SiC* (111), в) микроснимок высокого разрешения участка частицы *SiC*

На рисунке 3.1.10 представлены HRTEM-снимки фрагментов крупного (около 500 нм) (а) и сравнительно мелких (б) и (в) (около ~50 нм и ~20 нм соответственно) монокристаллов, которые ранее были отнесены к кубической фазе карбида кремния, судя по измеренным величинам межплоскостных расстояний. Для крупных и мелких частиц (соответствующих объектам типа *1* на предыдущих микроснимках) рассчитаны величины межплоскостных расстояний, которые оказались примерно одинаковыми – *d* = ~0,251 нм. Этой величине наиболее точно соответствует межплоскостное расстояние в направлении d_{111} = 0,251032 нм для карбида кремния кубической сингонии [139]. Система плоскостей этого преимущественного направления данной фазы хорошо разрешается на HRTEM-снимках, дает сильнейший рефлекс на XRD, а дифрагированные на ней пучки электронов дают первое дебаевское кольцо

рефлексов на всех SAED. Отличительной особенностью наноразмерных и субмикронных кристаллов *β-SiC* является отсутствие упорядоченной оболочки, но их поверхность покрыта достаточно равномерным слоем толщиной 1÷3 нм псевдоаморфного материала.

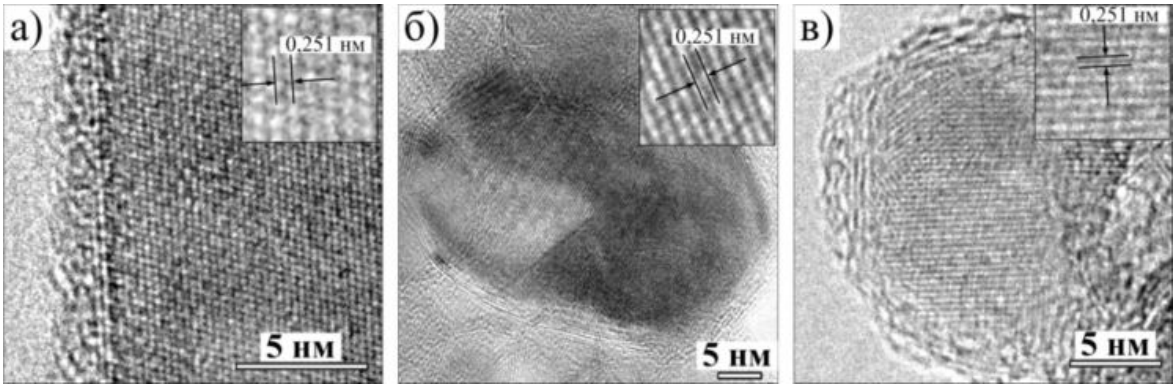


Рисунок 3.1.10 – HRTEM-снимки кристаллов карбида кремния: фрагмент крупного монокристалла (около 500 нм) (а), монокристалл размером около 50 нм (б), монокристалл размером около 20 нм (в)

На рисунке 3.1.11,а приведен HRTEM-снимок типичного наноразмерного (15÷20 нм) объекта *3* с упорядоченной структурой и заметной огранкой. Прямое измерение межплоскостного расстояния дает среднее значение 0,312 нм, что практически совпадает со стандартной величиной d_{111} = 0,312866 нм для фазы кубического кремния в направлении [139]. По совокупности приведенных данных объекты *3* однозначно идентифицируются как нанокристаллы кубической фазы кремния, не вступившего в соединение с углеродом. Объект *3* находится на более крупной частице, имеющей кристаллическую оболочку.

На следующем HRTEM-снимке (рисунок 3.1.11,б) показана группа таких частиц размером 10÷30 нм с хорошо различимым дальним порядком кристаллической сердцевины. Измеренное среднее значение межплоскостного расстояния 0,34 нм наиболее точно соответствует d_{002} = 0,3395 нм фазы графита. Расстояние между плоскостями структуры оболочки составляет 0,36-0,38 нм, т. е. соответствует возможным межслоевым расстояниям луковичных и тубулярных углеродных структур [140]. Вероятно, эродированные с электродов КМПУ нанокристаллы графита являются зародышами, на которых происходит формирование структур, близких к луковичным. В силу невысокой и практически

одинаковой плотности материала углеродных наноструктур в большинстве случаев по TEM и HRTEM изображениям трудно охарактеризовать морфологию частиц в скоплениях, как это отмечалось и видно на рисунке 3.1.11,в. Здесь показана наиболее типичная картина скопления множества углеродных нанокристаллов вблизи крупных частиц *β-SiC*, а также электронограмма высокого разрешения на выделенной области. В отличие от приведенных выше SAED, здесь отчетливо выделяется первое кольцо из микрорефлексов, которое соответствует системе плоскостей {002} нанокристаллических углеродных фаз (графит, луковичные структуры, d = 0,34÷0,36 нм).

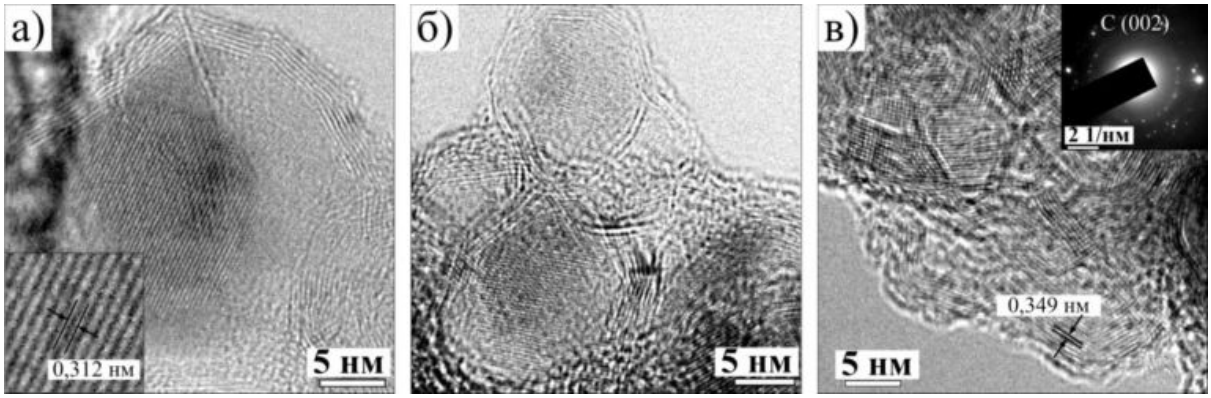


Рисунок 3.1.11 – HRTEM-снимки наноразмерных объектов *2* и *3* в продукте ПДС: нанокристалл кремния (а); нанокристалл графита в углеродной оболочке (б); нанокристаллы углеродных фаз (в)

По совокупности экспериментальных данных, представленных в настоящем разделе, можно утверждать о возможности синтеза карбида кремния кубической сингонии в гиперскоростной струе *Si-C* электроразрядной плазмы, истекающей из КМПУ. *β-SiC* формируется в виде монокристаллов размерами от ~10 до 500 нм с кристаллографическим оформлением, близким к идеальному. В продукте присутствуют фазы непрореагировавших прекурсоров кремния и углерода в виде частиц до нескольких десятков нм. Присутствие таких веществ в продукте синтеза является нежелательным и выявляет необходимость проведения дальнейших исследований по оптимизации процесса ПДС в системе *Si-C* и созданию средств управления фазовым и гранулометрическим составом продукта.

3.2. Использование разных способов инициирования плазменного потока и их влияние на синтезируемый продукт

Судя по типичной осциллограмме тока (рисунок 3.1.1), существует время предыонизации [115] – время с подачи напряжения до возникновения плазменной струи и начала ее ускорения, включающее, прежде всего, время разогрева исходной смеси. По-видимому, время предыонизации оказывает значительное влияние на фазовый состав конечного продукта, поскольку именно в этот момент происходит более плавный либо более скачкообразный переход исходных реагентов в плазменное состояние, т. е. эффективность процесса синтеза должна зависеть от того, насколько исходные прекурсоры «подготовлены» на этапе предыонизации. Это определяется условиями инициирования дугового разряда, в особенности способом инициирования и начальным сопротивлением перемычки.

С целью определения наиболее эффективного способа инициирования дугового разряда в УК КМПУ в работе рассмотрены два варианта исполнения разрушаемой токопроводящей перемычки между графитовыми центральным электродом и поверхностью УК, представленные на рисунке 3.2.1: в виде углеродных волокон (а), натягиваемых из дна КФПС до внешней конусообразной поверхности изолятора – места соприкосновения с электродом-стволом, и путем графитизации поверхности изолятора в КФПС (б) – нанесением тонкого слоя графитового аэрозоля на внутреннюю поверхность КФПС, а также поверхность заложенной в КФПС *Si-C* смеси.

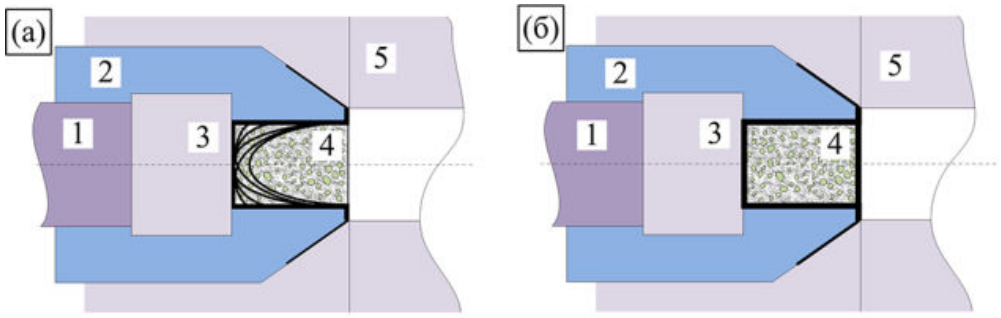


Рисунок 3.2.1 – Изображение узла центрального электрода при использовании: а) углеволокон; б) графитизации; 1 – центральный электрод, 2 – изолятор центрального электрода, 3 – графитовая вставка, 4 – КФПС, 5 – графитовый УК

Эксперименты с использованием разных способов инициирования плазменной струи проведены при одинаковых энергетических параметрах и эксплуатационных условиях: емкость конденсаторных батарей C = 6 мФ, $U_{зар}$ = 3,0 кВ. Плазменный выстрел производился в герметичный объем КР, наполненный аргоном при нормальных условиях. При проведении экспериментов предполагалось, что способ инициирования дугового разряда будет влиять на фазовый состав продукта синтеза посредством изменения времени и характера перехода смеси прекурсоров в плазменное состояние. Важнейшим показателем, позволяющим проследить эту зависимость, является, очевидно, форма осциллограмм рабочего тока плазменной перемычки и напряжения на электродах. На рисунках 3.2.2 изображены осциллограммы рабочего напряжения $u(t)$ и тока $i(t)$ (а и б), кривые мощности $p(t)$ и тока $i(t)$ (в и г) во всех экспериментах, на основании осциллограмм рассчитаны экспериментальные параметры, приведенные в таблице 3.2.1.

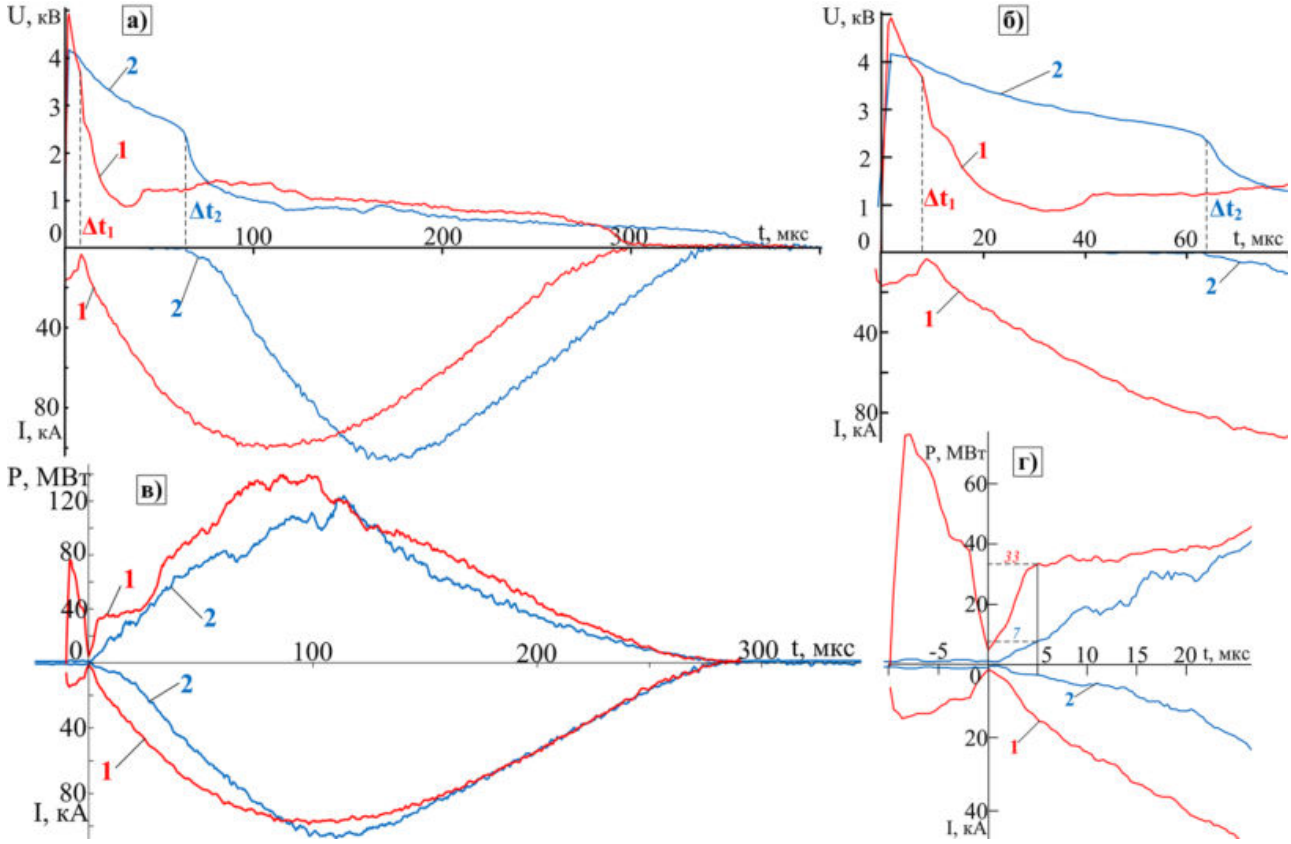


Рисунок 3.2.2 – Осциллограммы рабочего напряжения $u(t)$ и тока $i(t)$ (а и б), кривые мощности $p(t)$ и тока $i(t)$ (в и г) при использовании углеволокон (*1*) и графитизации (*2*)

Таблица 3.2.1 – Экспериментальные параметры серии экспериментов с разным способом инициирования плазменной струи: при использовании углеволокон (1) и графитизации (2)

№	R_0, Ом	Δt, мс	U_m, кВ	I_m, кА	P_m, МВт	W, кДж
1	1	10	1,55	87,0	165,9	19
2	10000	68	1,48	93,4	135,0	17

Момент времени Δt является началом работы КМПУ. В этот момент по замкнутому контуру, включающему конденсаторные батареи емкостного накопителя энергии, центральный электрод и электрод-ствол, начинает протекать увеличивающийся во времени ток $i(t)$. По таблице 3.2.1 видно, что основные энергетические параметры не отличаются существенно (в случае использования графитизации присутствует даже некоторое снижение энергетических параметров), что позволяет сравнивать результаты проведенных серий экспериментов. При наличии некоторых незначительных отличий осциллограмм тока и напряжения в рабочем режиме наблюдаются важные отличия в осциллограммах в докоммутационном периоде.

В случае (1) при использовании углеволокон начальное сопротивление которых R_0 составляет порядка 1,0 Ом, ток разряда начинает протекать с момента $t = 0$ приложения напряжения, как видно на рисунке 3.3.2 (кривые *1*). Это приводит к электрическому взрыву проводников – углеродных волокон. Под действием возникшего импульса мощности, показанного на рисунке 3.3.2,в, г, происходит выброс из КФПС порошкообразной массы прекурсоров *Si+C*, что уменьшает вероятность их полной возгонки в плазменное состояние и высоко-эффективного протекания в дальнейшем плазмохимического синтеза *β-SiC*. Вероятная феноменологическая модель электрического взрыва углеволокон представлена на рисунке 3.2.3,а. Длительность электровзрывного импульса мощности амплитудой до 80 МВт составляет около 10 мкс. Ток достигает уровня в несколько килоампер и снижается практически до нуля. После этого происходит повторный пробой ионизированного промежутка и формирование дуговой стадии разряда с повышенным уровнем мощности на начальном этапе ускорения плазменной структуры.

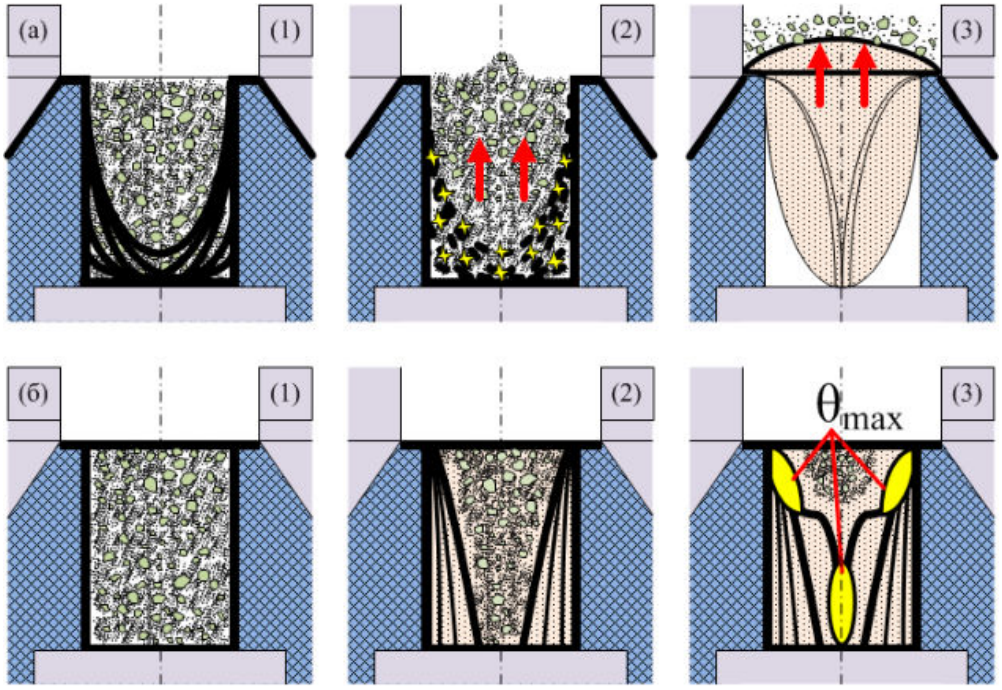


Рисунок 3.2.3 – Феноменологические модели возгонки прекурсоров в случае инициирования плазменного потока посредством углеродных волокон (а) и графитизации (б). Этапы возгонки при использовании углеродных волокон:
1 – исходное состояние (толстые линии – углеродные волокна), 2 – электрический взрыв волокон, 3 – образование дугового разряда и движение образовавшейся плазменной струи (тонкие черные линии сзади – границы плазменного потока, толстые черные линии – головная ударная волна). Этапы возгонки при использовании графитизации: 1 – начальное состояние (толстые линии – слой графитового аэрозоля), 2 – процесс предыонизации (толстые и тонкие линии внутри КФПС – каналы повышенной проводимости), 3 – образование «горячих точек» (Θ_{max}) и тепловой пробой

В случае (б) при использовании графитизации поверхности изолятора при R_0 около 10000 Ом электровзрыва не происходит и значительно увеличивается длительность интервала времени до соответствующего момента Δt_2, как это видно на рисунке 3.2.2 (кривые *2*). Протекающие в течение этого периода времени до Δt_2 процессы хорошо описываются теорией теплового пробоя, обусловленного тепловыми процессами, протекающими в материале при воздействии на него электрического поля. Этот вид пробоя происходит при повышенной проводимости твердых диэлектриков и больших диэлектрических потерях в

результате протекания тока внутри диэлектрика [141]. Состав межэлектродного пространства электрически неоднороден, поскольку углеродный слой перемычки и материал прекурсоров, закладываемых в КФПС, обладают проводимостью. При подаче напряжения возникает множество дискретных каналов повышенной проводимости, обеспечивающих Джоулев разогрев перемычки и массы прекурсоров в КФПС. Это приводит к еще большему нарастанию тока в цепи, так как сопротивление межэлектродного участка резко (экспоненциально) уменьшается. Происходит нарушение теплового равновесия, процесс становится лавинообразным: проводимость и температура взаимно «раскачивают» друг друга. В итоге происходит дальнейшее нарастание тепла вплоть до момента, когда количество теплоты, которое выделяется в объеме КФПС за счет диэлектрических потерь, превышает количество теплоты, которое система способна рассеивать в текущих условиях [142]. Это момент теплового разрушения материала, иными словами, возникает тепловой пробой [143] с последующим формированием плазменной структуры дугового разряда.

Феноменологическая картина развития теплового пробоя приведена на рисунке 3.2.3,б. На ней линиями показаны поле градиента температуры и каналы повышенной проводимости. Наличие градиента температур по толщине смеси в КФПС ведет к искажению электрического поля. В итоге каналы повышенной проводимости сливаются, появляются так называемые «горячие точки» («hot spots») [144]. Канал теплового пробоя развивается именно от таких горячих точек к электродам. Свою роль в тепловом пробое может играть и пористость порошкообразного материала, а также возможное наличие в нем молекул кислорода. В порах возникают наибольшие релаксационные потери и плотность тока и выделяется большее количество теплоты, что может приводить к возникновению ионизационного пробоя как разновидности теплового пробоя [145, 146].

Время развития теплового пробоя оценивается по формуле (3.2.1):

$$t_{пр} = \frac{c\rho}{0{,}25\alpha\gamma_0 E^2}. \qquad (3.2.1)$$

При напряженности электрического поля в КФПС $E = 3 \cdot 10^5$ В/м и теоретических параметрах кремния (удельная проводимость $\gamma = 833{,}3$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, температурный коэффициент $\alpha = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$, удельная теплоемкость $c = 714$ Дж/кг·К, плотность $\rho = 2328$ кг/м^3) расчетное время возникновения пробоя составляет $t_{пр} = 54{,}6 \cdot 10^{-6}$ с, что сопоставимо со временем $\Delta t_2 = 68$ мкс, определенным по осциллограммам реального процесса. Это свидетельствует о тепловом характере пробоя в КФПС при инициировании дугового разряда с помощью графитизации поверхности изолятора в условиях заполнения КФПС смесью прекурсоров *Si+C*. При этом происходит нагрев и перевод в плазменное, химически активное состояние всей массы порошкообразных прекурсоров за время развития теплового пробоя или время предыонизации. Возникновение в данной системе электрического пробоя исключено, поскольку он возникает в материале тогда, когда полностью исключены не только тепловые процессы в нем, но и устранены такие побочные причины, как поверхностные разряды, ионизация воздушных включений в самом диэлектрике [147].

Полученные в процессе экспериментов с разным способом инициирования порошкообразные продукты исследованы методом XRD. На рисунке 3.2.4 приведены в сравнении XRD-картины. Совокупность когерентных рефлексов показывает содержание в продукте синтеза кристаллических фаз, набор которых полностью идентичен составу, идентифицированному в разделе 3.1.1. Согласно данным РСА продуктов (таблица 3.2.2), в случае графитизации имеет место значительное повышение содержания фазы *β-SiC* при минимальном содержании непрореагировавших прекурсоров. Это связано с изменением характера периода предыонизации: процесс, близкий к электровзрыву в случае использования углеволокон, способствует резкому выбросу порошкообразной массы в ускорительный канал и соответственно менее эффективному вовлечению прекурсоров в химическую реакцию; в случае использования графитизации удается уже на стадии предыонизации провести активацию исходного сырья и более плавно ввести его в зону химической реакции. Различие в степени ввода прекурсоров в химическую реакцию подтверждается многократным уменьшением

расчетной величины ОКР кремния в случае использования графитизации. Это означает, что при применении углеволокон исходные прекурсоры, в частности кремний, частично были выброшены в ускорительный канал из КФПС в результате импульса мощности, поэтому в конечном продукте присутствуют крупные частицы непрореагировавшего кремния.

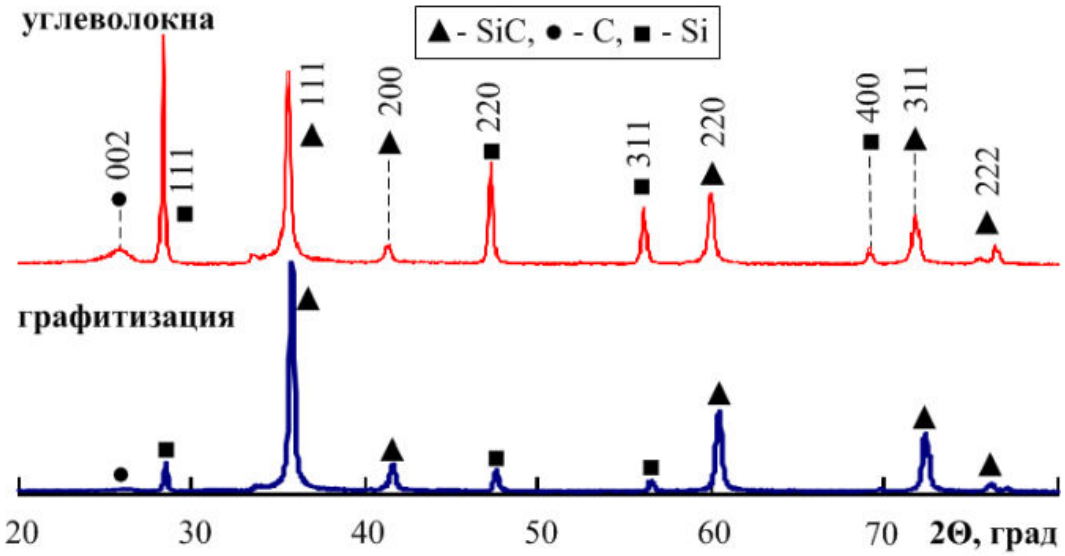


Рисунок 3.2.4 – XRD-картины продуктов, синтезированных при использовании углеволокон и графитизации

Таблица 3.2.2 – Результаты РСА продуктов синтеза

№	Способ инициации	Фазовый состав; ОКР				
			SiC	*Si*	*C*	$s = R_{wp}/R_{exp}$
1	углеволокна	ω, %	50,5	31,7	17,8	R_{wp}=26,6 R_{exp}=17,5 s = 1,52
		ОКР, нм	105	98	15	
2	графитизация	ω, %	91,7	5,4	2,9	R_{wp}=28,7 R_{exp}=15,1 s = 1,90
		ОКР, нм	63	20	22	

Результаты РСА подтверждаются анализом представленных на рисунке 3.2.5 SEM и TEM-снимков порошков, синтезированных при разных способах инициирования. Как SEM, так и TEM микроснимки демонстрируют типичные кристаллические частицы, которые в основном имеют размеры не более 500 нм и различимые формы многогранников. Разница между синтезированными продуктами заключается в том, что продукт, полученный с использованием углеволокон, содержит крупные (> 1 мкм) объекты неправильной формы (1). Такие объекты (*1*) идентифицируются по соответствующим SAED и

темнопольным снимкам (рисунок 3.2.5,в) как кубический кремний. По-видимому, они представляют собой деформированные частицы исходного неионизированного кремниевого прекурсора, который был выброшен из КФПС под действием генерируемого импульса мощности. Наряду с крупными частицами кремния в продукте содержатся типичные частицы *β-SiC* (*2*).

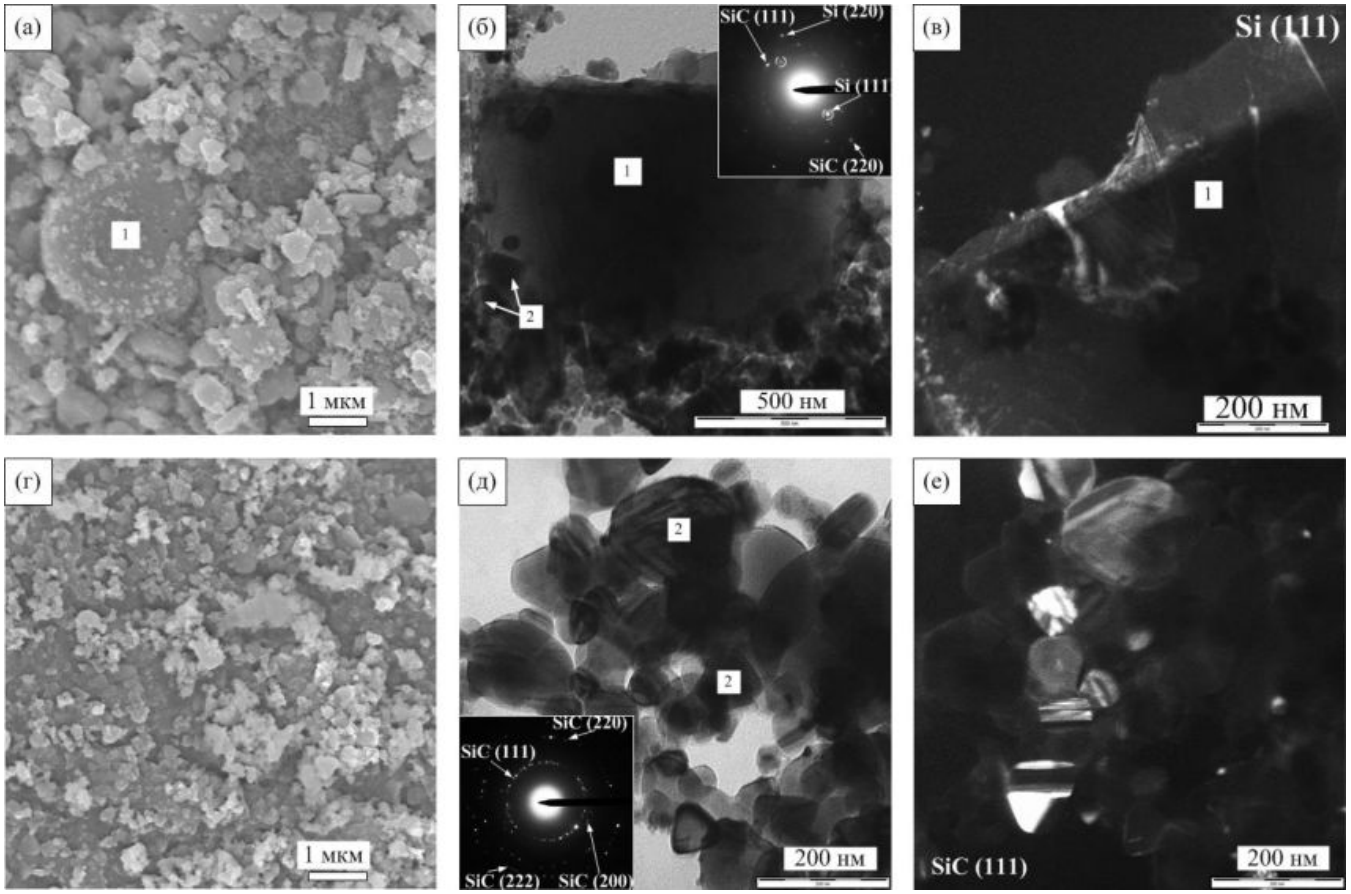


Рисунок 3.2.5 – Типичные SEM (а, г) TEM (б, в, д, е) изображения продуктов, синтезированных при инициировании разряда путем углеродных волокон (а-в) и графитизацией (г-е)

Судя по TEM-снимкам на рисунках 3.2.4, д, е, продукт, синтезированный с использованием графитизации, в основном включает в себя частицы в форме усеченных пирамид с треугольным основанием (*2*), линейный размер которых составляет до 250 нм, толщина – до 80 нм. Однородный характер микроструктуры образца подтверждает SAED, которая имеет более выраженный характер и включает в себя только систему дебаевских колец кубического карбида кремния, но практически не содержит рефлексов, соответствующих иным побочным фазам. Большинство частиц (*2*) идентифицированы по темнопольным микроснимкам как

кубический карбид кремния *β-SiC*. Крупные частицы исходного кремния в продукте отсутствуют. Кроме того, в случае использования графитизации частицы продукта получаются более «оформленными» в соответствии с установленными формами для своей сингонии, что подчеркивается отчетливыми экстинкционными контурами и, по-видимому, также связано с подготовкой на этапе предыонизации.

Таким образом, изменение способа инициирования плазменной струи влияет, прежде всего, на время бестоковой паузы *Δt*. В случае использования углеволокон наблюдается процесс, близкий к электровзрыву проводников с последующим частичным выбросом исходной порошкообразной массы из КФПС в УК, что приводит к неполной ионизации прекурсоров и пониженному содержанию фазы *β-SiC* в составе продукта при присутствии крупных частиц кремния. Применение графитизации приводит к увеличению времени *Δt* и предыонизации прекурсоров на этапе формирования дугового разряда, более полному протеканию химической реакции и возрастанию содержания *β-SiC*. Кроме того, следует отметить высокую технологичность способа инициирования с графитизацией поверхности изолятора, обеспечивающего простоту подготовки ускорителя и надежность его работы.

3.3. Влияние начального сопротивления разрушаемой углеродной перемычки на процесс и продукт плазмодинамического синтеза

В процессе проведения экспериментов с изменением способа инициирования дугового разряда возникла задача оптимизации процесса предыонизации. По-видимому, длительность и характер процесса предыонизации должны зависеть от начального сопротивления R_0 разрушаемой углеродной перемычки. В связи с этим проведены экспериментальные исследования влияния этого сопротивления на характеристики ПДС и его продукта. R_0 изменялось в диапазоне от 80 до 16000 Ом путем изменения толщины углеродной перемычки, наносимой на поверхность изолятора с помощью графитового аэрозоля. Величина сопротивления постоянно контролировалась в течение сборки *Z*-пинч ускорителя и всей установки посредством омметра. Основные исходные данные и энергетические параметры плазменных выстрелов сведены в таблице 3.3.1. Во всех экспериментах зарядное напряжение составляло $U_{зар}$ = 3,0 кВ, емкость конденсаторных батарей – C = 6,0 мФ. Варьирование начального сопротивления углеродной перемычки достигалось посредством изменения толщины слоя графитизации.

Таблица 3.3.1 – Параметры экспериментов с разным начальным сопротивлением углеродной перемычки R_0

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R_0, Ом	80	100	150	3000	8500	10000	12000	14000	16000
Δt, мкс	49,4	58,0	60,0	60,4	65,2	68,0	68,8	72,4	77,2
U_m, кВ	1,23	0,97	0,93	1,04	1,44	1,48	1,03	1,12	1,02
I_m, кА	126,5	104,6	108,1	97,5	104	97,4	96,9	97,9	108
P_m, МВт	165,9	108,8	120,9	143,6	127,2	164,7	101,9	122,4	114
P(5), МВт	32	20	13	8	7	8	9	10	12
W, кДж	17,5	17,0	17,5	18,1	16,8	19,0	16,0	18,9	17,3

На рисунках 3.3.1 и 3.3.2 приведены типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые мощности $p(t)$, соответствующие некоторым характерным случаям и величинам R_0. В общем, изменение R_0 слабо отражается на основных параметрах работы КМПУ, максимальном токе импульса электропитания I_m, мощности P_m и величине подведенной к ускорителю энергии *W*. Однако наблюдается

закономерная тенденция монотонного увеличения длительности преддугового этапа до момента Δt от ~50 до ~80 мкс с увеличением R_0. Обусловлено это снижением тока преддугового этапа при постоянном напряжении источника $U_{зар}$ и замедлением процесса возгонки прекурсоров и предыонизации разрядного промежутка в КФПС.

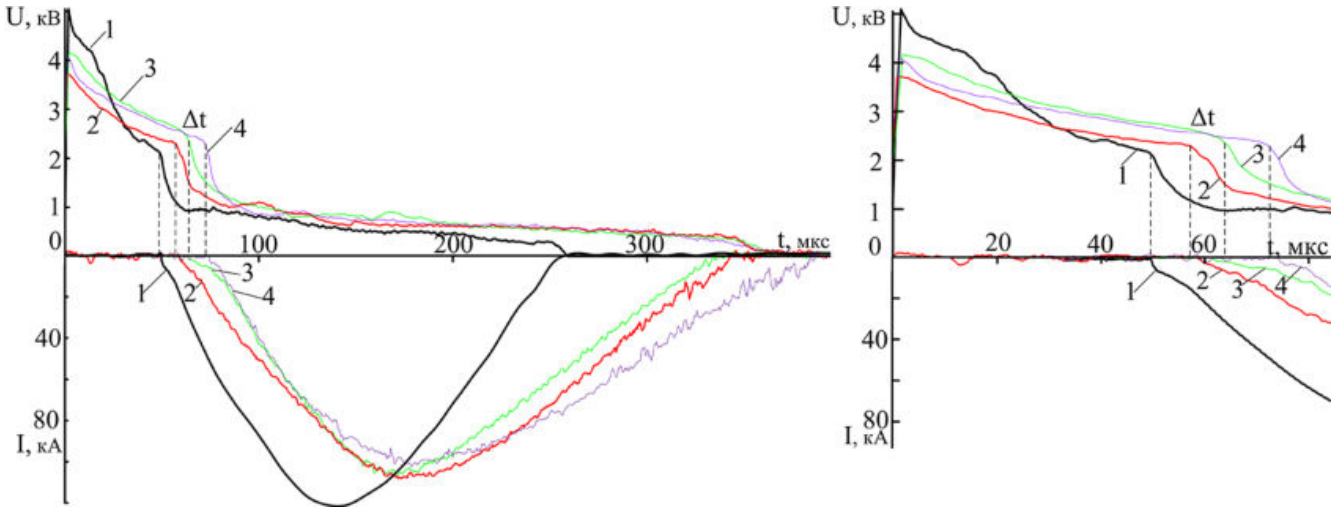


Рисунок 3.3.1 – Осциллограммы рабочего напряжения $u(t)$ и тока $i(t)$ при величине исходного сопротивления перемычки R_0 = 80 Ом (1), R_0 = 100 Ом (2), R_0 = 8000 Ом (3), R_0 = 14000 Ом (4)

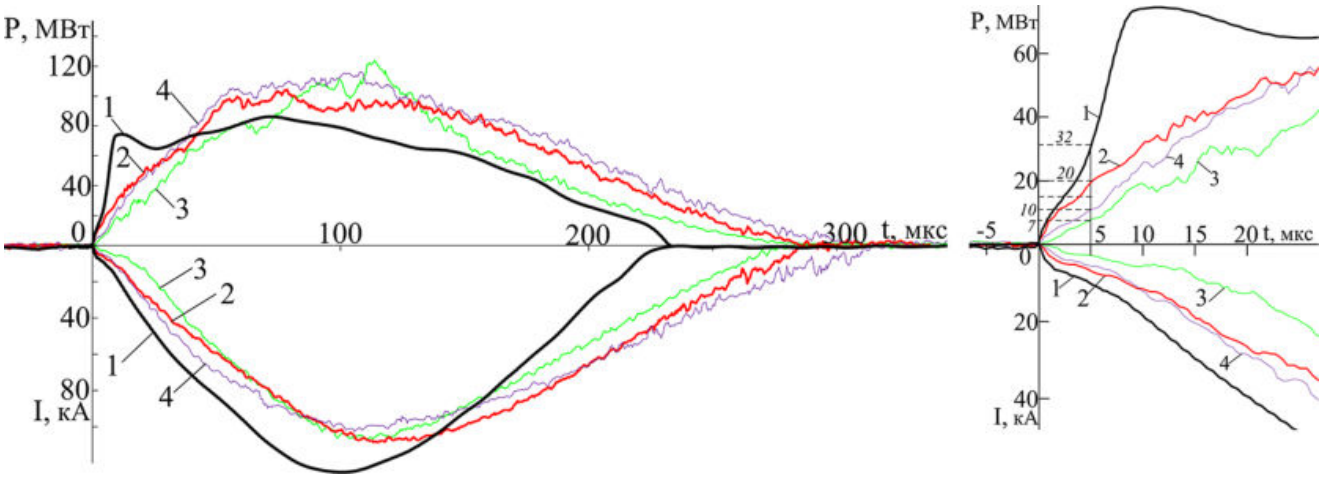


Рисунок 3.3.2 – Кривые мощности $p(t)$ и осциллограммы тока $i(t)$ при величине исходного сопротивления перемычки R_0 = 80 Ом (1), R_0 = 100 Ом (2), R_0 = 8000 Ом (3), R_0 = 14000 Ом (4)

Полученные порошкообразные продукты ПДС исследовались методом XRD. На рисунке 3.3.3 представлены XRD-картины продуктов, полученных при разном начальном сопротивлении углеродной перемычки. По XRD-картинам

идентифицируется наличие трех основных для системы *Si-C* кристаллических фаз: карбида кремния кубической сингонии *SiC*, кремния кубической сингонии *Si*, углерода в форме графита *gC*. При изменении величины R_0 меняется соотношение интенсивностей основных кристаллических фаз. Так, наибольшая высота интенсивности пиков карбида кремния относительно пиков иных фаз зафиксирована в эксперименте с сопротивлением R_0 = 8500 Ом, наименьшая – в эксперименте с сопротивлением R_0 = 80 Ом.

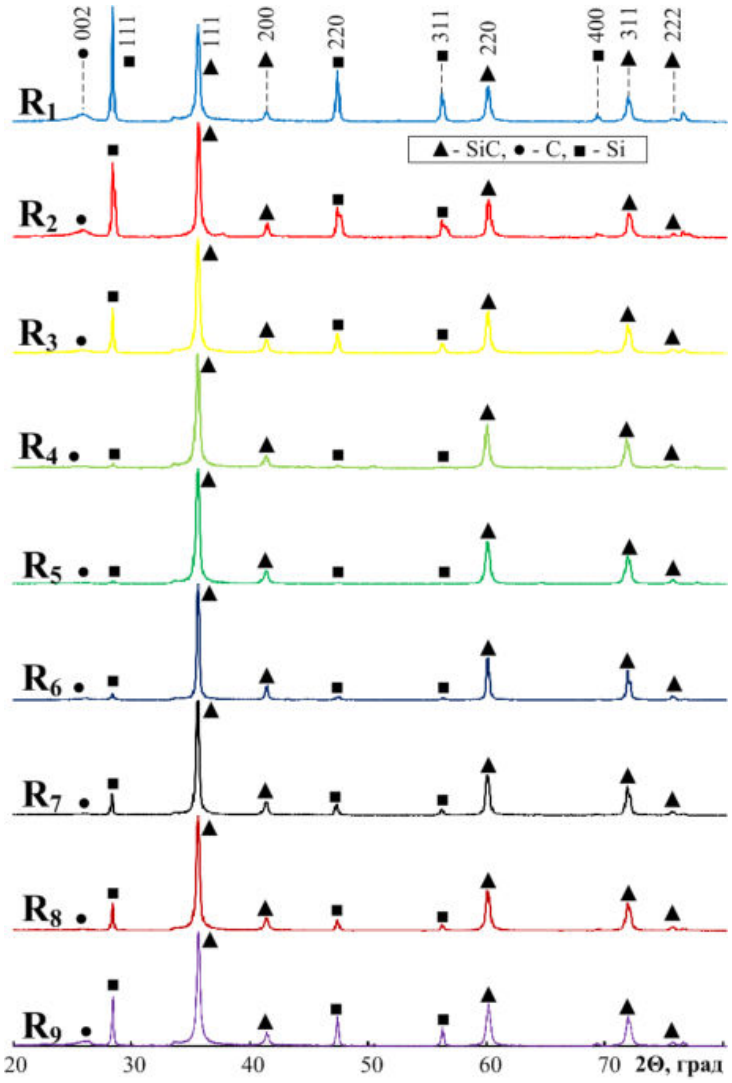


Рисунок 3.3.3 – XRD-картины продуктов, полученных при разной величине начального сопротивления углеродной перемычки

Результаты РСА приведены в таблице 3.3.2. Для удобства анализа и выявления зависимостей, учета влияющих факторов наиболее важные величины таблиц 3.3.1 и 3.3.2 сведены в единый график на рисунке 3.3.4. На этапе роста R_0 до 8500 Ом наблюдается повышение содержания фазы *β-SiC* до максимального

уровня ~99 %. Происходит это на фоне снижения скорости роста мощности начального этапа развития дуговой стадии и ускорения плазмы. На это указывает взаимное расположение кривых $p(t)$ *1*, *2* и *3* на рисунке 3.3.2, начало которых сведено к моменту Δt – возникновения дуговой стадии, и величины мощностей *P(5)* в момент времени $t = 5$ мкс. По-видимому, в рассматриваемых условиях $R_0 =$ 8500 Ом является оптимальным и обеспечивает наиболее полную возгонку прекурсоров в плазменное состояние.

Таблица 3.4.2 – Результаты РСА продуктов, полученных при разной величине начального сопротивления углеродной перемычки R_0

№	R_0, Ом	Фазовый состав; ОКР				R_{wp}/R_{exp}
			SiC	*Si*	*C*	
1	80	ω, %	53,4	17,8	28,8	$R_{wp} = 23,9$ $R_{exp} = 19,7$
		ОКР, нм	40	94	10	
2	100	ω, %	58,3	13,4	28,3	$R_{wp} = 24,5$ $R_{exp} = 19,6$
		ОКР, нм	37	69	11	
3	150	ω, %	79,7	4,9	15,4	$R_{wp} = 29,6$ $R_{exp} = 23,4$
		ОКР, нм	33	35	9	
4	3000	ω, %	97,0	2,0	1,0	$R_{wp} = 22,2$ $R_{exp} = 20,4$
		ОКР, нм	40	20	18	
5	8500	ω, %	98,7	0,8	0,5	$R_{wp} = 24,2$ $R_{exp} = 11,5$
		ОКР, нм	43	21	21	
6	10000	ω, %	92,1	4,0	3,9	$R_{wp} = 23,5$ $R_{exp} = 17,8$
		ОКР, нм	66	25	17	
7	12000	ω, %	89,4	2,1	8,5	$R_{wp} = 28,7$ $R_{exp} = 9,1$
		ОКР, нм	83	20	16	
8	14000	ω, %	88,8	1,2	10,0	$R_{wp} = 25,1$ $R_{exp} = 8,8$
		ОКР, нм	93	25	22	
9	16000	ω, %	77,8	8,5	13,7	$R_{wp} = 26,0$ $R_{exp} = 9,5$
		ОКР, нм	116	15	12	

Снижение R_0 до уровня порядка 100 Ом приводит к повышению скорости роста мощности начального этапа (кривая *1*, *2* на рисунке 3.3.2), приближающегося к кривой *1*, что провоцирует значительный выброс неионизированного кремния и снижение содержания *β-SiC* до 50,0-60,0 %

(таблица 3.3.1). С другой стороны, повышение R_0 до 10000÷16000 Ом также сопровождается снижением содержания *β-SiC*, но менее значительным. При этом так же повышается скорость роста *p*(*t*) (кривая *4*, рисунок 3.3.2) и соответствующие значения *P(5)*. Эти факты дают основания предположить, что при R_0 порядка 10000 Ом возможно перекрытие проводящего слоя перемычки в КФПС, в котором происходит нагрев и возгонка прекурсоров, с «преждевременным» образованием канала высокой проводимости и началом дуговой стадии. При этом небольшое количество прекурсоров также будет вынесено плазменной струей в камеру-реактор.

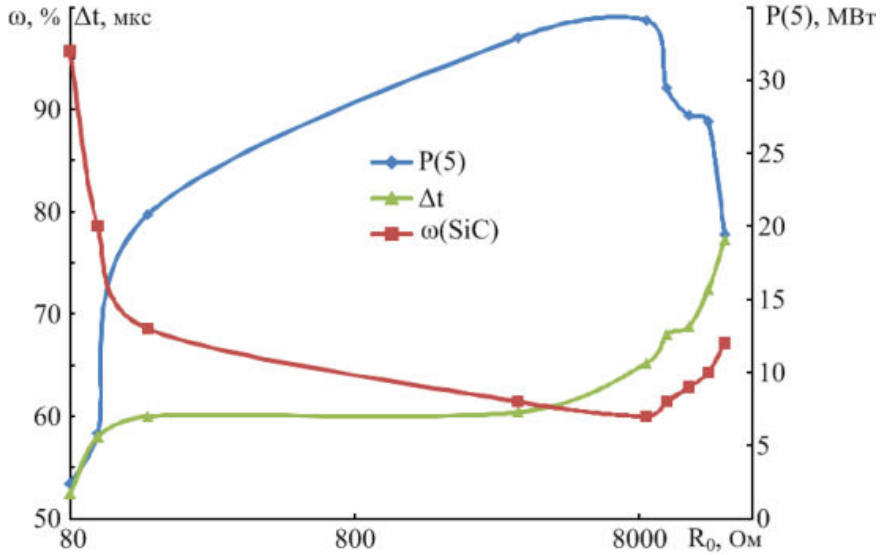


Рисунок 3.3.4 – Влияние величины начального сопротивления углеродной перемычки на значение мощности *P(5)*, время бестоковой паузы *Δt* и содержание карбида кремния *ω*(*SiC*)

Результаты ТЕМ во многом подтверждают выводы из результатов РСА. На светлопольных снимках, полученных для порошкообразных продуктов из экспериментов с малым сопротивлением (при минимальном сопротивлении *R* = 80 Ом), видны разнообразные по форме и размерам частицы (рисунок 3.3.5). На типичном скоплении присутствуют традиционные для порошков, полученных в предыдущих экспериментах, частицы треугольнообразной и шестигранной формы, которые, как ранее установлено, принадлежат фазе карбида кремния кубической сингонии. Отражающие плоскости настоящих частиц, как ожидалось, светятся на темнопольных снимках, полученных в свете рефлексов *SiC* (111).

Таких частиц относительно немного на микроснимках, кроме того, они имеют меньшие размеры (до 100 нм). В скоплениях частиц содержатся также довольно крупные объекты искаженной формы, по размерам в несколько раз превышающие частицы карбида кремния (от нескольких сотен нм до 1 мкм). Частица данного типа снята в увеличенном размере в светлом поле (рисунок 3.3.6,а), где видна ее дефектность. На SAED настоящего скопления имеются явные рефлексы монокристаллического типа (два противоположных рефлекса) (вставка к рисунку 3.3.6,а), которые относятся к рассматриваемой частице. При съемке в темных полях в свете данных рефлексов, которые, как выяснилось, относятся к фазе кремния, светятся отражающие плоскости частицы, причем заметна ее сильно искаженная структура (рисунок 3.3.6,б).

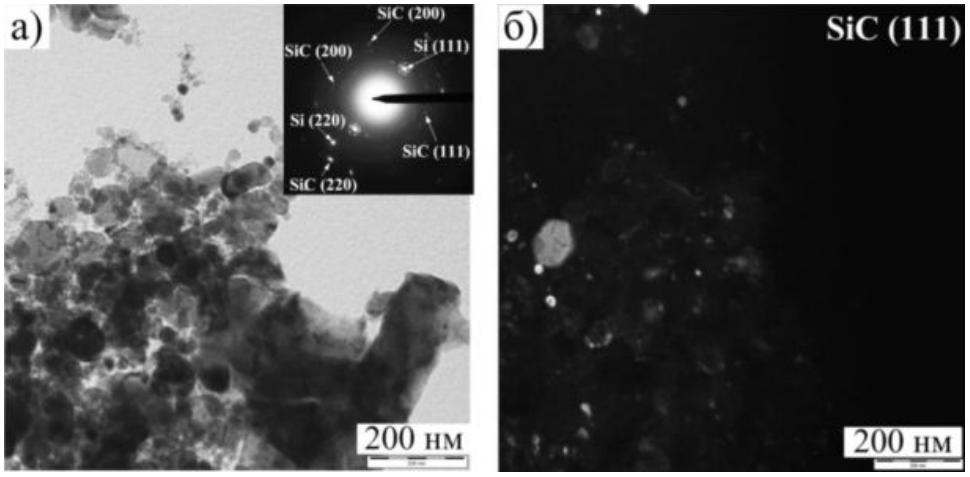


Рисунок 3.3.5 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при наименьшем сопротивлении R_0 = 80 Ом

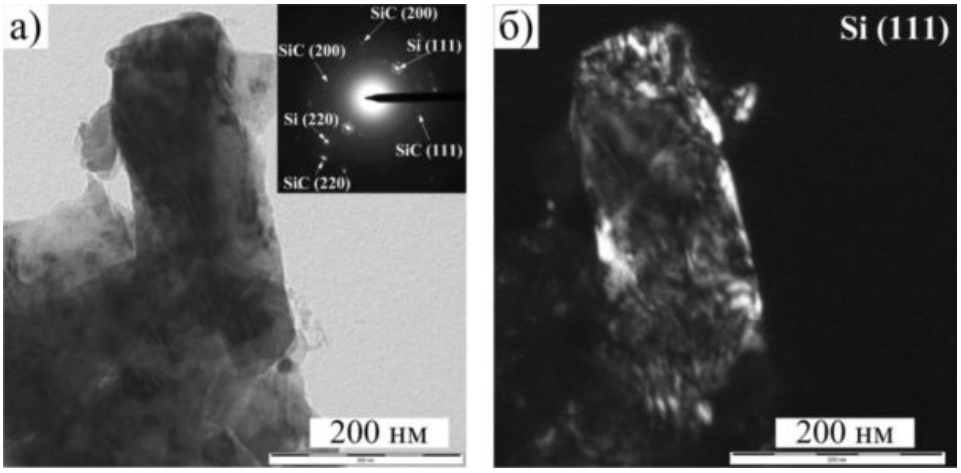


Рисунок 3.3.6 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при наименьшем сопротивлении R_0 = 80 Ом

Подобные по форме и размерам частицы, относящиеся к кремнию, являются не чем иным, как частицами исходного, закладываемого в КФПС как прекурсора, кремния, который не прореагировал с углеродом, а был лишь вынесен ударной волной гиперскоростной струи плазмы из УК в КР. Однако эти частицы частично подверглись влиянию этой струи, это проявляется в их высокой дефектности, которая также возникла вследствие длительного воздействия на кристаллическую структуру при обработке в шаровой мельнице. То, что частицы исходного кремния не вступили в химическую реакцию синтеза, можно объяснить недостаточным временем активации исходного порошка. Не противоречит этим предположениям и малые размеры частиц карбида кремния: время их роста чрезвычайно ограничено ввиду неподготовленности прекурсоров к синтезу.

Иная ситуация наблюдается в противоположном по параметрам эксперименте с наибольшим начальным сопротивлением углеродной перемычки R_0 = 16000 Ом. На рисунке 3.3.7 приведены микроснимки продукта, полученного при таких условиях. Светлопольный ТЕМ-снимок (рисунок 3.3.7,а) демонстрирует скопление объектов, среди которых однозначно присутствуют частицы карбида кремния размерами до 200 нм, плоскости которых дают отражения в темных полях (рисунок 3.3.7,б). Помимо них в продукте имеются частицы мелкой фракции (до 50 нм), которые с помощью темнопольных изображений идентифицируются как принадлежащие кремнию. На SAED содержатся рефлексы точечного характера, соответствующие межплоскостному расстоянию кремния, однако их расположение характерно для поликристаллического продукта, нежели монокристалла (как в прошлом эксперименте с наименьшим сопротивлением). Таким образом, кремний в продукте синтеза в случае наибольшего начального сопротивления углеродной перемычки R_0 = 16000 Ом представлен гораздо более мелкими частицами по сравнению с продуктом, полученном при наименьшем сопротивлении R_0 = 80 Ом. Такая тенденция объясняется тем, что увеличение начального сопротивления углеродной перемычки R_0 приводит к большему времени бестоковой паузы Δt и соответственно более полной активации прекурсоров, заложенных в КФПС, на

этапе предыонизации. В ходе активации и последующего воздействия плазмы прекурсоры успевают расплавиться, потому та часть прекурсоров, которая не вступила в химическую реакцию, формируется из жидкофазного состояния в виде мелких частиц. Однако при этом из-за относительно высокого значения *P(5)*, которое указывает на перекрытие проводящего слоя перемычки в КФПС, небольшое количество прекурсоров в виде таких мелких частиц выносится плазменной струей в камеру-реактор.

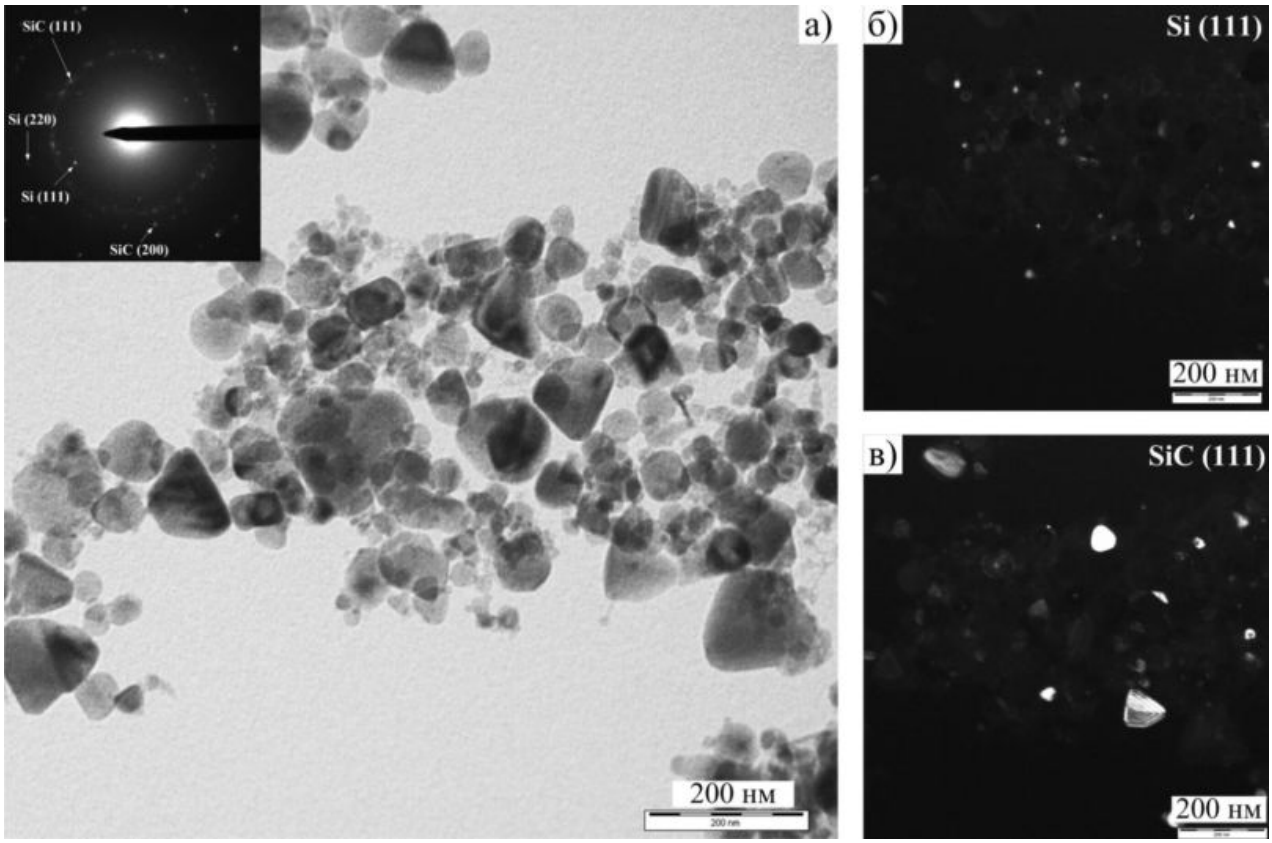


Рисунок 3.4.7 – Результаты TEM продукта, полученного при наименьшем сопротивлении R_0 = 16000 Ом

Следует отметить, что при рассмотрении структуры продукта с точки зрения присутствия прекурсоров в основном упоминался кремний. Эта фаза идентифицируется в продукте вследствие большой величины ОКР. Чисто углеродные структуры слабо идентифицируются как на SAED, так и на микроснимках вследствие малого размера частиц, фактически представленных в виде псевдоаморфной фракции. Потому обстоятельный анализ частиц углерода крайне затруднен, однако выводы о введении прекурсоров в систему, сделанные посредством изучения частиц кремния, могут быть отнесены и к углероду.

Наиболее успешным экспериментом с точки зрения фазового состава продукта являлся эксперимент, проведенный при начальном сопротивлении углеродной перемычки R_0 = 8300 Ом. По результатам РСА, продукт данного эксперимента содержит 98,7 % фазы карбида кремния, что подтверждается результатами ТЕМ. На рисунке 3.3.8,а приведен светлопольный микроснимок, который содержит преимущественно частицы карбида кремния, отражающие плоскости которых светятся в соответствующих темных полях (рисунок 3.3.8,б). По SAED также идентифицируется только фаза карбида кремния кубической сингонии. Как по внешнему виду, так и SAED частиц примесных фаз не найдено. Кроме того, продукт является более однородным и выраженным не только по кристаллографическому типу частиц, но и по габитусу кристаллических объектов: в основном содержатся только частицы в виде треугольников с усеченными вершинами.

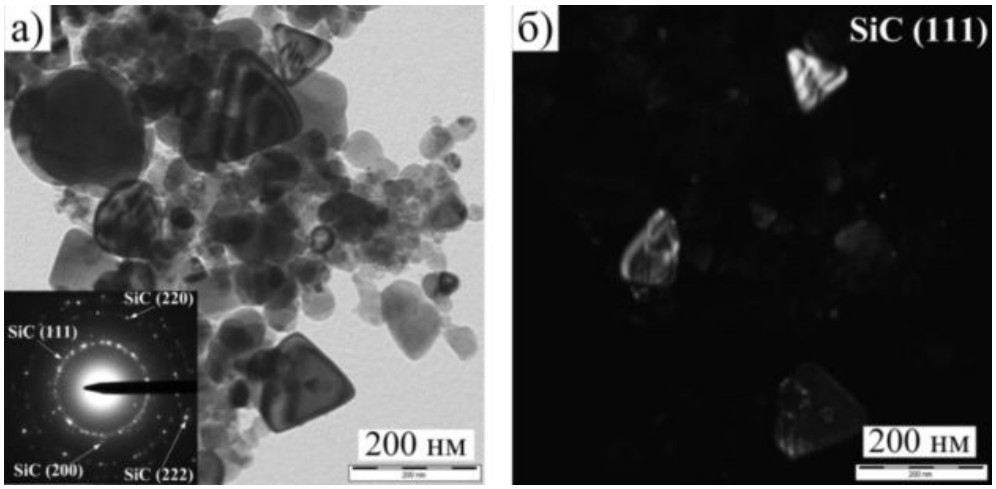


Рисунок 3.3.8 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при сопротивлении R_0 = 8500 Ом

Частицы карбида кремния преимущественного типа приведены на рисунках 3.3.9 и 3.3.10. Как на светлопольных, так и на темнопольных снимках хорошо проявляется несколько искаженная монокристаллическая структура таких частиц, очевидная из искаженности экстинкционных контуров объектов. Еще более хорошо проявляется искаженность на снимках бокового вида характерной частицы (рисунок 3.3.11,а и б). Здесь также возможно оценить и толщину частицы – 30 нм при линейном размере частицы 200 нм. В основном эмпирически

установленное оценочное соотношение толщины и линейного размера частиц – 1:9-10. Это дает возможность называть частицы карбида кремния уплощенными структурами.

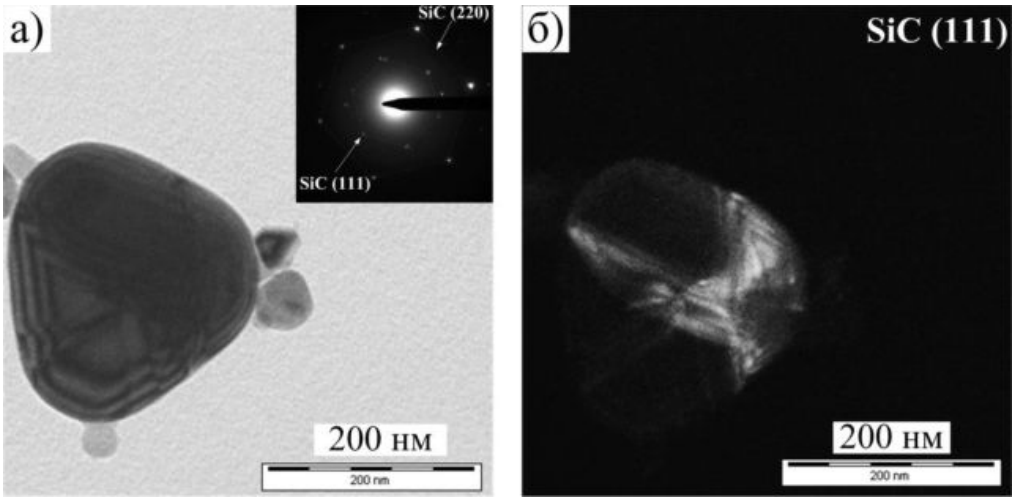


Рисунок 3.3.9 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при сопротивлении R_0 = 8500 Ом

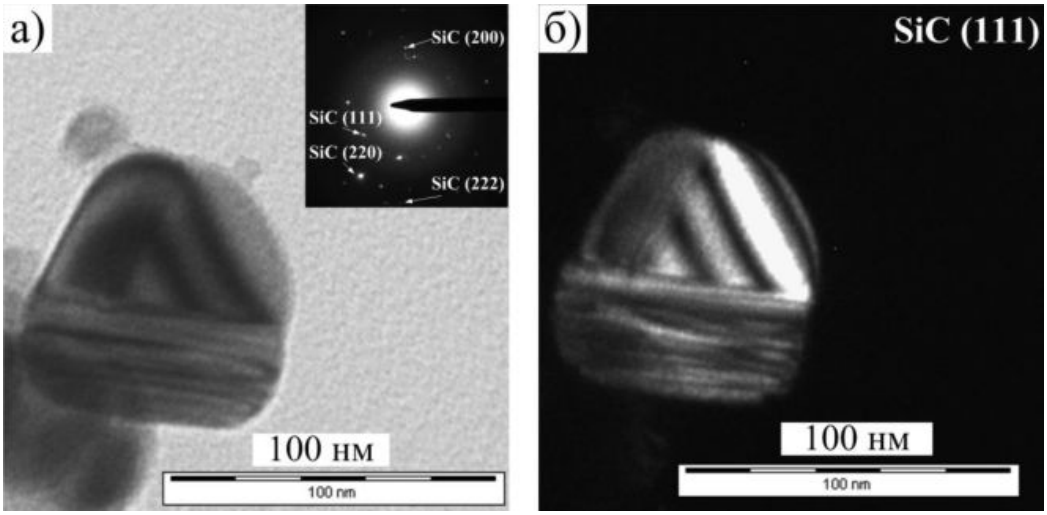


Рисунок 3.3.10 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при сопротивлении R_0 = 8500 Ом

Эффективность ПДС при сопротивлении R_0 = 8500 Ом определяется тем, что здесь достигается бóльшая по сравнению с экспериментом с сопротивлением R_0 = 80 Ом величина бестоковой паузы, что обеспечивает полноценную подготовку прекурсоров на стадии предыонизации, а также бóльшая величина по сравнению с экспериментом с сопротивлением R_0 = 16000 Ом условного времени квазистационарного режима, что обуславливает практически полное протекание химической реакции соединения атомов кремния и углерода.

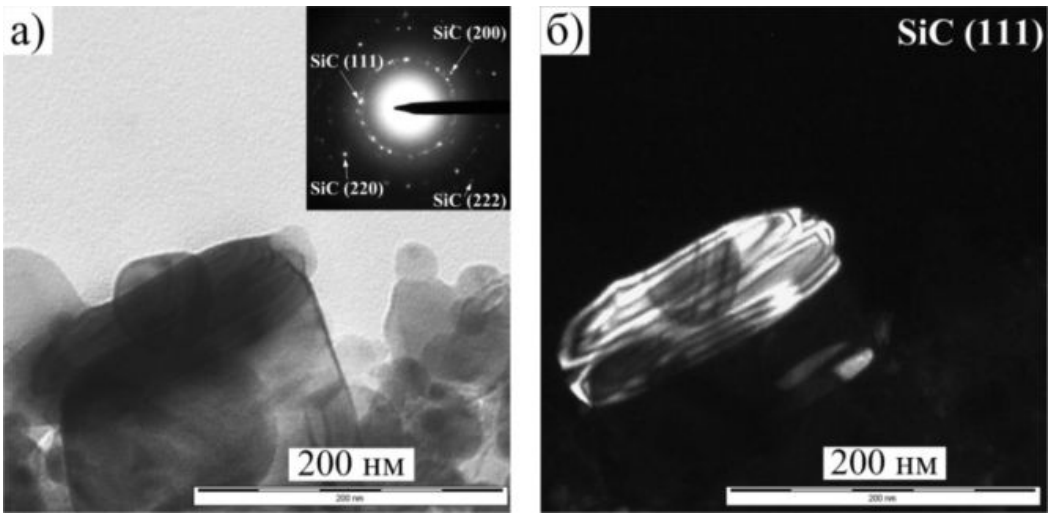


Рисунок 3.3.11 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при сопротивлении R_0 = 8300 Ом

Таким образом, в настоящем разделе исследовано влияние величины сопротивления межэлектродного пространства на процесс и продукт ПДС. Важнейшими показателями, определяющими фазовый состав продукта, являются время бестоковой паузы Δt и условный уровень начальной мощности $P(5)$. Именно соединение этих показателей позволило объяснить результаты анализа продуктов, полученных при разном сопротивлении межэлектродного пространства. При значениях R_0 = 80 – 8500 Ом проявляется влияние времени бестоковой паузы, а при R_0 = 8500 – 16000 Ом становится значимым изменение уровня начальной мощности. Это приводит к тому, что наиболее оптимального состава продукта возможно достичь при сопротивлении межэлектродного пространства в пределах 5000 – 8500 Ом.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФАЗОВЫЙ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

4.1. Влияние соотношения закладываемых в канал формирования плазменной структуры прекурсоров

Процесс ПДС в целом определяется параметрами дугового разряда между графитовым центральным электродом и цилиндрической поверхностью графитового УК, ускоряемого в коаксиальной системе с конкретной геометрией. В идеализированных условиях массовое соотношение порошкообразных прекурсоров должно соответствовать стехиометрии *SiC* и быть равным *Si*:*C* – 2,3:1. Однако в реальных условиях кроме закладываемого в КФПС углерода в синтезе участвуют и активный ионизированный углерод, эродированный с контактных графитовых поверхностей электродов при горении сильноточного дугового разряда. Это необходимо учитывать при оптимизации процесса ПДС *SiC*. Теоретически это учесть для реального устройства невозможно из-за возможного влияния большого числа факторов. Специальные эксперименты по определению электроэрозионного износа графитовых электродов дали лишь ориентировочные величины 0,02 г при указанных выше конструктивных и энергетических параметрах КМПУ. Поэтому в работе проведены целенаправленные для конкретных условий исследования ($U_{зар}$ = 3,0 кВ, C = 6 мФ), в рамках которых массовое соотношение прекурсоров *Si*:*C* изменялось в заведомо расширенном диапазоне от 1,5:1 до 9,0:1. Массовые соотношения прекурсоров $(Si{:}C)_{м.}$ пересчитаны в атомные $(Si{:}C)_{ат}$ (таблица 4.1.1). В результате проведения экспериментов получены продукты, которые исследовались методом XRD. На рисунке 4.1.1 приведены полученные XRD-картины. На них заметно

изменение соотношения максимумов интенсивности в зависимости от соотношения прекурсоров: при крайних соотношениях наблюдается избыток соответствующего прекурсора в конечном продукте. В таблице 4.1.1 приведены результаты РСА.

Таблица 4.1.1 – Параметры проведенных экспериментов и данные РСА

№ эксп.	$(Si{:}C)_{м}$	$(Si{:}C)_{ат}$	*β-SiC*	*Si*	*C*
			масс.%	масс.%	масс.%
1	1,5:1	0,40:0,60	74,7	4,3	20,9
2	2,3:1	0,50:0,50	86,5	4,6	8,9
3	3,0:1	0,56:0,44	92,8	2,3	4,9
4	9,0:1	0,80:0,20	66,7	31,6	1,7

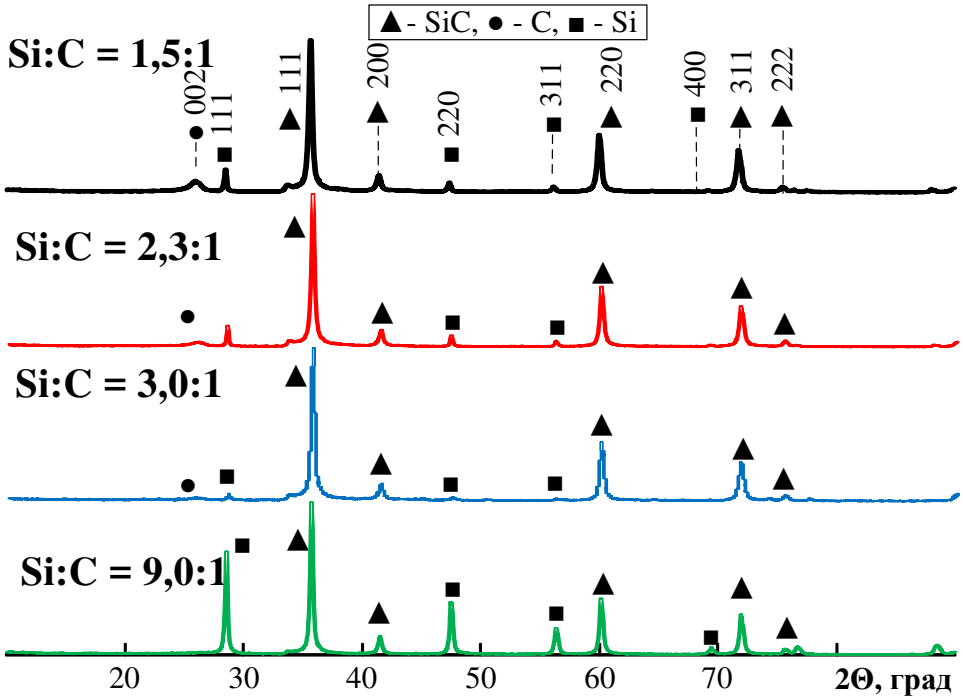


Рисунок 4.1.1 – XRD-картины продуктов синтеза, полученных при разном массовом соотношении прекурсоров $(Si{:}C)_{m}$

По результатам РСА построены зависимости содержания различных фаз в конечном продукте синтеза от соотношения прекурсоров в исходной смеси, изображенные на рисунке 4.1.2. Максимальное содержание карбида кремния (~93 %) обнаружено в продукте с соотношением прекурсоров $(Si{:}C)_{ат}$ = 0,56:0,44, а не, как следовало ожидать, $(Si{:}C)_{ат}$ = 0,50:0,50, т. е. при некотором избытке кремния. Так происходит вследствие увеличения содержания углерода в плазменном потоке из-за электроэрозии графитового ускорительного канала.

Продукты синтеза проанализированы методами ТЕМ. На рисунке 4.1.3 приведены ТЕМ-снимки продукта с избыточным содержанием углерода в смеси прекурсоров. На светолопольном микроснимке (рисунок 4.1.3,а) заметны, как минимум, три типа объектов, которые также изображены в увеличенном виде на рисунке 4.1.4. Частицы типа *1* (рисунок 4.1.4,а) – типичные монокристаллы карбида кремния, дающие за счет соответствующих кристаллических плоскостей наибольшую часть рефлексов на SAED (рисунок 4.1.3,б). Съемка в темном поле (рисунок 4.1.3,г), полученном при сдвиге апертурной диафрагмы в область таких рефлексов, позволила однозначно их идентифицировать как карбид кремния.

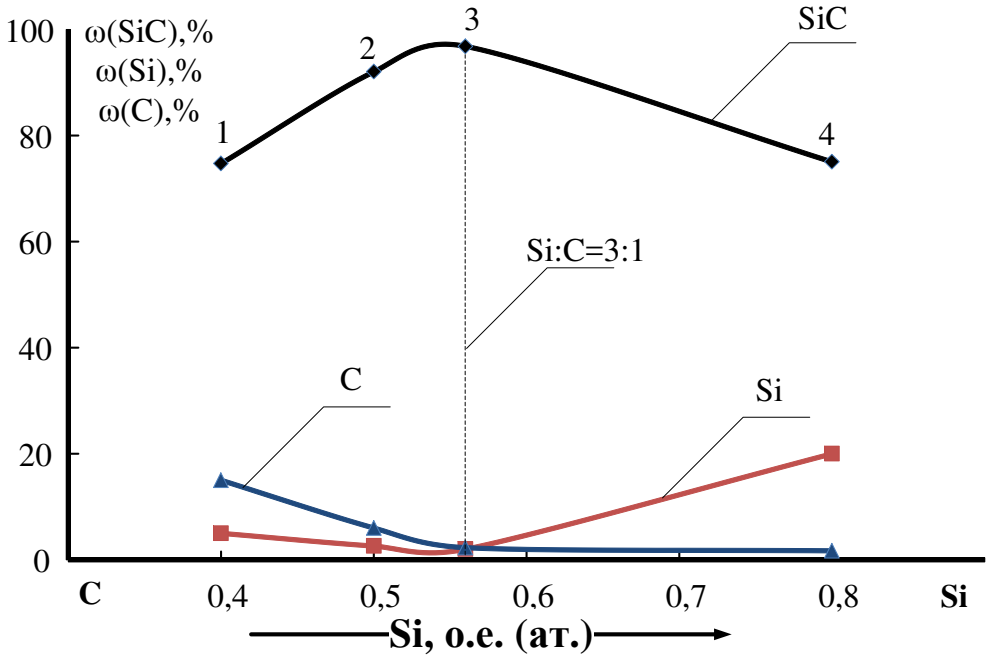


Рисунок 4.1.2 – Зависимости содержания различных фаз в конечном продукте

Кроме частиц *β-SiC* обнаружены частицы типа *2*, которые представляют собой мелкие объекты до 10-20 нм (рисунок 4.1.4,в). Эти частицы, судя по соответствующему темнопольному ТЕМ-снимку (рисунок 4.1.3,в), принадлежат чисто углеродным фазам, в частности графиту, и системе их кристаллических плоскостей отвечает близкое к центральному пучку размытое гало на SAED (рисунок 4.1.3,б). На рисунке 4.1.5,а рассматриваемые частицы изображены в увеличенном виде: они имеют неопределенную форму и морфологию и собраны в плотные агломераты. Соответствующее темное поле (рисунок 4.1.5,в) однозначно идентифицирует мелкие частицы как принадлежащие фазе графита.

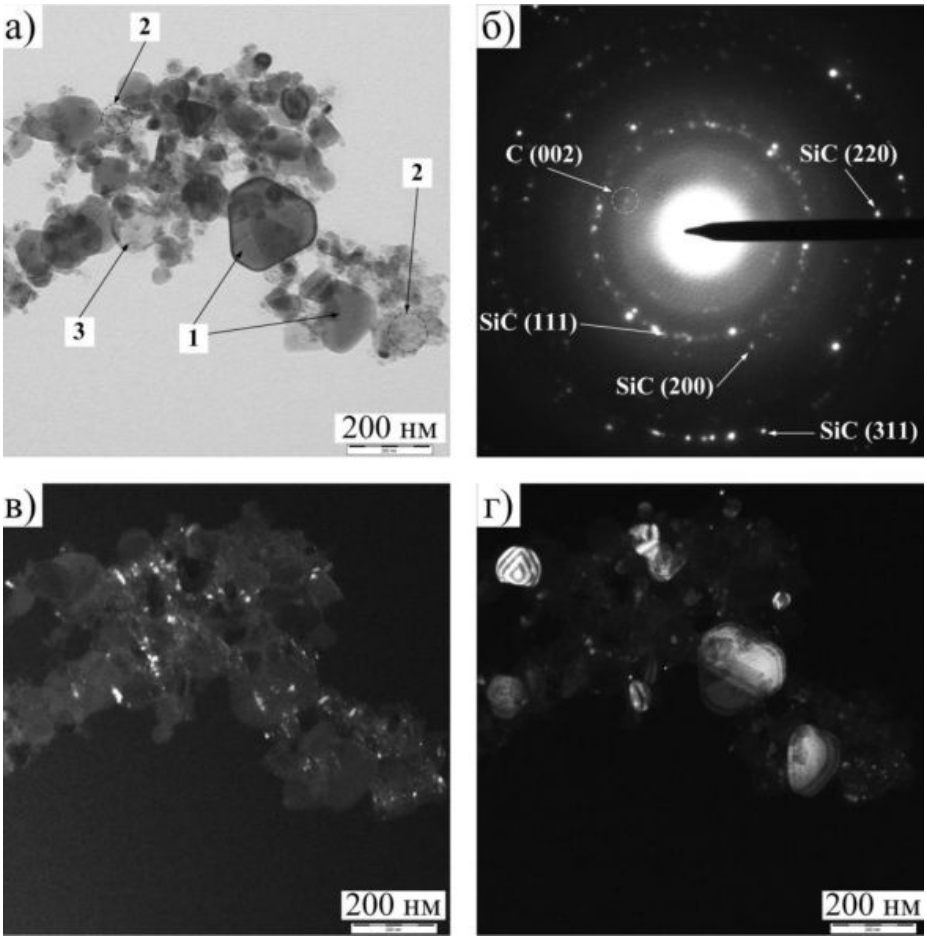


Рисунок 4.1.3 – Микроснимки продукта с избытком углерода

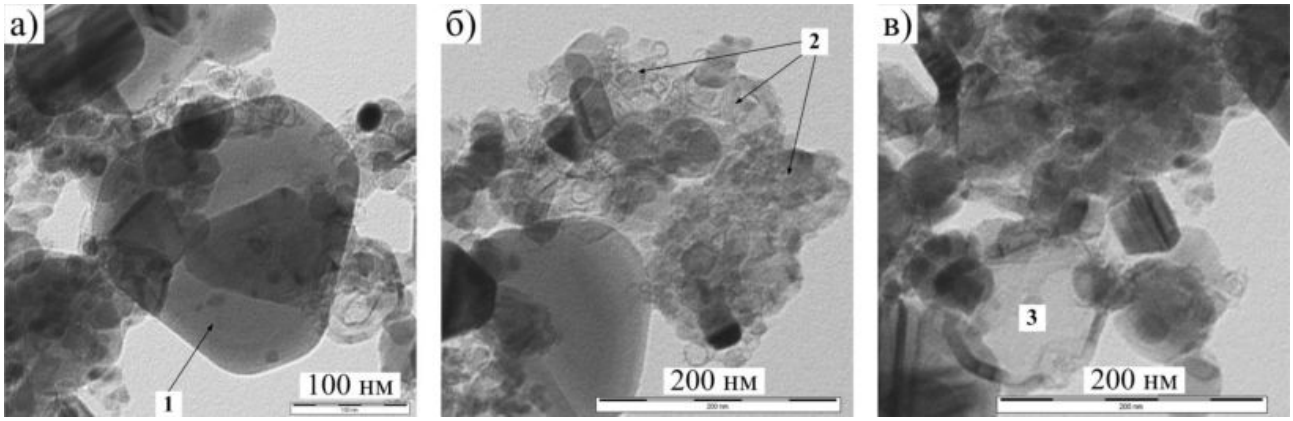


Рисунок 4.1.4 – Микроснимки продукта с избытком углерода

Кроме мелких частиц (близких к аморфному материалу) углерод формируется в виде крупных кристаллических частиц. Так, обнаружены частицы типа *3*, которые представляют собой образования до 400 нм, окруженные плотной оболочкой (рисунок 4.1.4, в). Относительная толщина оболочки может отличаться в частицах такого типа. Частица с более толстой оболочкой приведена на светлопольном снимке (рисунок 4.1.6,а). Оболочка указанного объекта обладает

системой неровных экстинкционных контуров, которые прекрасно показывает ее дефектную кристаллическую структуру, что еще более отчетливо проявляется на соответствующих микроснимках в темном поле (рисунок 4.1.6,б). Кроме того, темнопольный снимок показывает, что при свечении оболочки частицы полностью отсутствует свечение в теле указанного объекта.

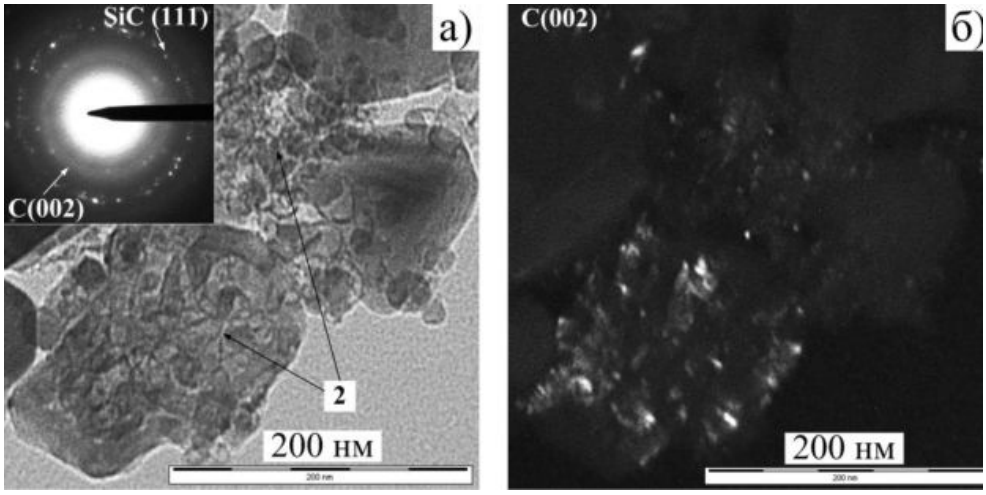


Рисунок 4.1.5 – Микроснимки продукта с избытком углерода

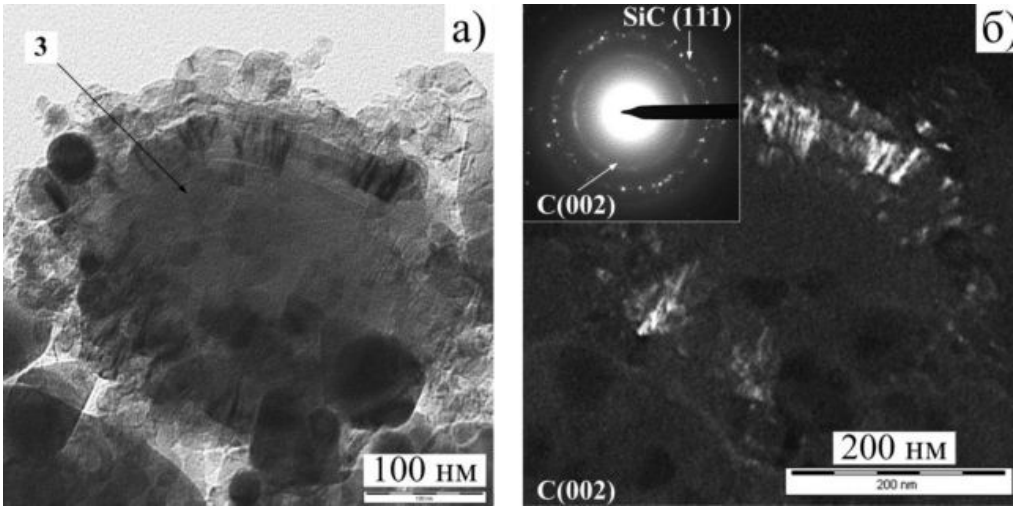


Рисунок 4.1.6 – Микроснимки продукта с избытком углерода

В продукте с избытком углеродного прекурсора присутствует еще один вид крупных образований – объекты типа *4* (рисунок 4.1.7). Это крупные высокодефектные объекты с секторной ананасоподобной структурой. Кристаллические плоскости секторов такого рода частицы светятся при сдвиге апертурной диафрагмы в область рефлексов графита (рисунок 4.1.7,б). По-видимому, частицы типа *4* являются более законченными и сформированными частицами типа *3*: в процессе роста объектов типа *4* оболочки прорастали вглубь

кристаллов, образуя сектора. SAED, включающие частицы типа *3* и типа *4*, сходны и характеризуются набором отчетливых кристаллических рефлексов наряду с гало, характерным для агломератов с мелкой углеродной фракцией.

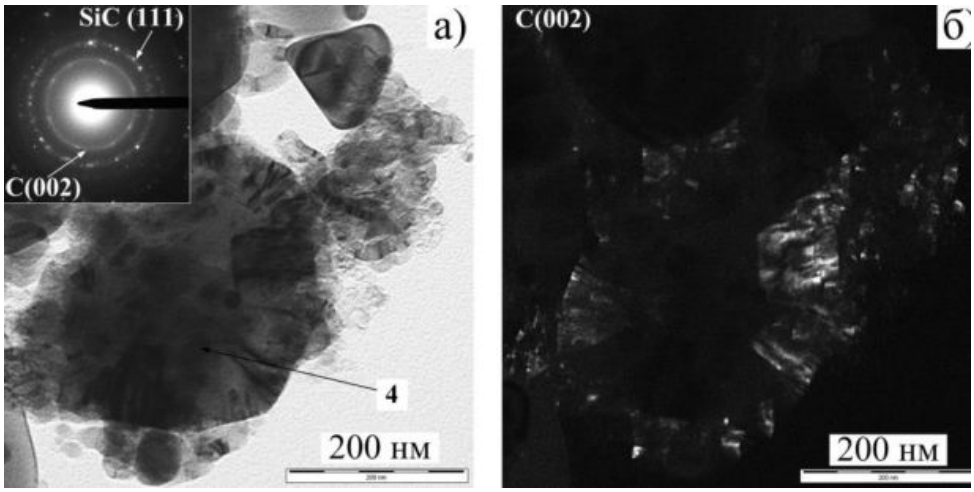


Рисунок 4.1.7 – Микроснимки продукта с избытком углерода

Иная ситуация наблюдается в продукте, полученном из смеси прекурсоров с избытков кремния. На рисунке 4.1.8 приведены микроснимки такого продукта. На светлопольном снимке (рисунок 4.1.8,а) приведено скопление кристаллических объектов, которые можно разделить на две различные фракции. Одна фракция – частицы типа *1* (по обозначениям предыдущего продукта), типичные для карбида кремния и имеющие формы треугольников, в том числе с усеченными вершинами, и шестиугольников. Линейные размеры частиц такой фракции достигают 250 нм. По SAED однозначно идентифицируются как *β-SiC*.

Резко отличаются по своей форме от частиц карбида кремния объекты другой фракции – это округлые частицы (иногда немного овальные) несколько меньшего размера – до 120 нм. Ранее такого рода частицы были отнесены к фазе кремния, этот вывод подтвердился и в настоящем случае. SAED (рисунок 4.1.8,а) включает в себя дебаевские кольца, соответствующие не только кубическому карбиду кремния, но и кубическому кремнию. Эти кольца представляют собой совокупность многочисленных отдельных рефлексов. Такой факт вкупе с тем, что частицы имеют экстинкционные контура, которые проявляются как в светлом, так и в темном полях, говорит о том, что частицы кремния являются монокристаллами. Такие кристаллы кремния появились в результате

расплавления кремниевого прекурсора, который, однако, не прореагировал с углеродом, являвшимся в настоящем эксперименте лимитирующим реагентом.

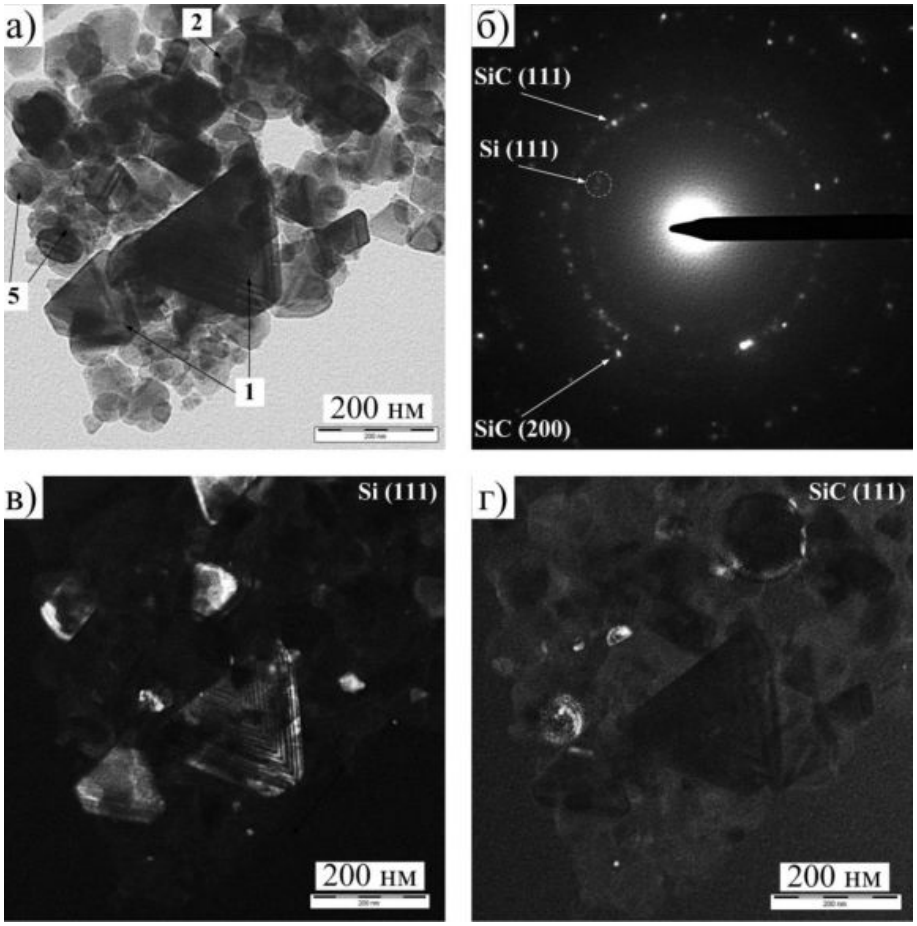


Рисунок 4.1.8 – Микроснимки продукта с избытком кремния

Примеры частиц кремния приведены на рисунке 4.1.9. Здесь проявляется, что кремний формируется в виде частиц, значительно отличающихся по размерам: крупные частицы 50-100 нм, мелкие частицы до нескольких десятков нм. Типичная крупная частица размером ~100 нм приведена на рисунке 4.1.10. Как в светлом, так и в темном полях, видна секторная структура данной частицы, что заметно и на других микроснимках (крупная частица на рисунке 4.1.9,б), что указывает на возможное участие механизма двойникования при образовании частиц такого типа.

Таким образом, в настоящем разделе установлено соотношение прекурсоров, оптимальное для получения продукта с высоким содержанием карбида кремния. Продукты, полученные при некотором избытке того или иного прекурсора, содержат в себе фазы прекурсоров, которые, однако, являются

вторичным материалом, образовавшимся в результате расплава исходного материала, заложенного в КФПС. С учетом полученных результатов все последующие эксперименты проведены при исходном массовом соотношении прекурсоров – 3,0:1.

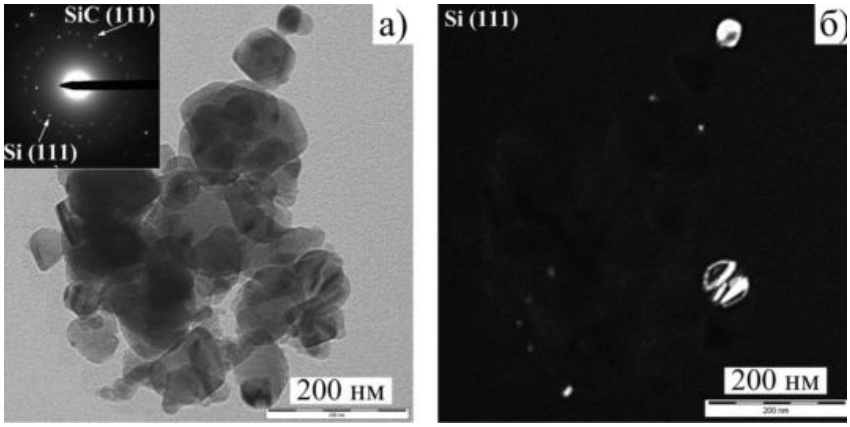


Рисунок 4.1.9 – Микроснимки продукта с избытком кремния

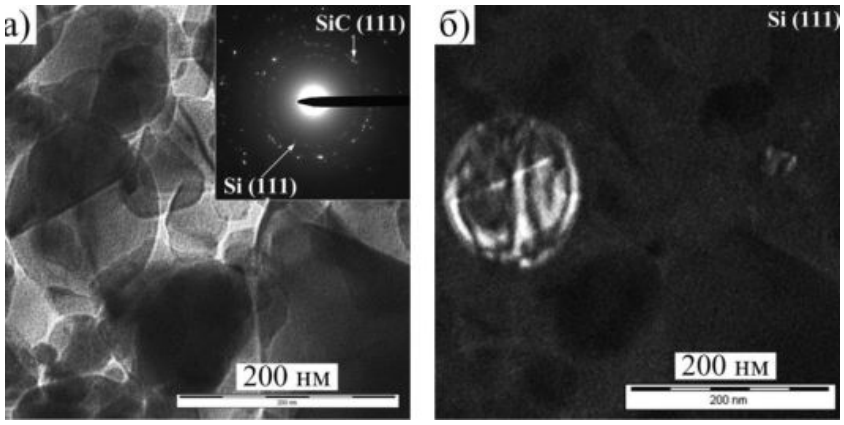


Рисунок 4.1.10 – Микроснимки продукта с избытком кремния

4.2. Влияние энергетических параметров электрического импульса при истечении плазменной струи в свободное пространство

Экспериментальное исследование влияния энергетических параметров импульса электропитания, а также накапливаемой энергии W_C, амплитуды импульса тока I_m, напряжения на дуговом разряде U_m (в момент максимума тока), максимальной мощности P_m, подведенной энергии W и длительности квазистационарного режима $t_{кв}$ (время между экстремумами производной тока) во всех случаях осуществлялось за счет изменения зарядного напряжения $U_{зар}$ ЕНЭ от 2,0 до 3,5 кВ при постоянной емкости $C = 6$ мФ. При этом исследование такового влияния производилось при учете вида струйного течения в КР (свободная струя или импактная струя, взаимодействующая с плоской медной преградой).

В настоящем разделе исследуется влияние энергетических параметров импульса электропитания на фазовый и гранулометрический состав синтезируемого продукта в условиях свободного истечения плазменного потока в КР. Объем цилиндрической герметичной КР, заполненной аргоном, составлял $V = 0{,}0215$ м^3. На рисунке 4.2.1 приведены типичные осциллограммы импульса рабочего тока $i(t)$, напряжения на электродах ускорителя $u(t)$, кривые мощности разряда $p(t)$ и выделяющейся в ускорительном канале энергии $w(t)$ в процессе работы КМПУ. Проведено четыре серии экспериментов при разном напряжении $U_{зар}$; достигнутые энергетические параметры, в том числе максимальные рабочий ток I_m и рабочее напряжение U_m, максимальная мощность плазменного разряда U_m, подведенная энергия W приведены в таблице 4.2.1. Судя по формам осциллограмм, процесс протекает одинаковым образом в экспериментах, отличаются только уровень энергетических параметров. С увеличением зарядной энергии увеличивается максимальный рабочий ток и рабочее напряжение, а также мощность разряда. Также с ростом энергии увеличивается величина условного времени квазистационарного режима, что может отражать различия в процессе синтеза конечного продукта.

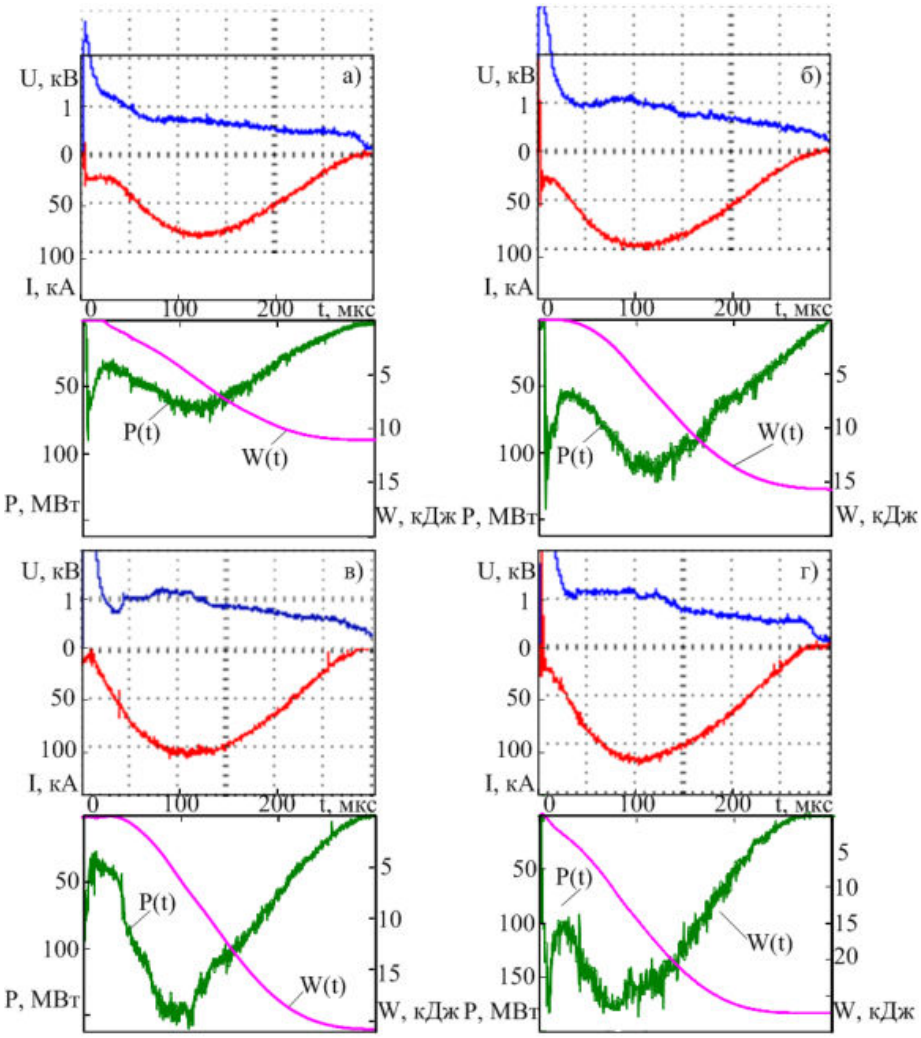


Рисунок 4.2.1 – Типичные осциллограммы рабочего тока $i(t)$, напряжения на электродах ускорителя $u(t)$, кривые мощности разряда $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$ плазменного выстрела при: а) $U_{зар}$ = 2,0 кВ; б) $U_{зар}$ = 2,5 кВ; в) $U_{зар}$ = 3,0 кВ; г) $U_{зар}$ = 3,5 кВ

Таблица 4.2.1 – Энергетические параметры серии экспериментов с разной величиной подведенной энергии

№ эксп.	$U_{зар}$, кВ	I_m, кА	U_m, кВ	P_m, МВт	W, кДж	$t_{кв}$, мкс
1	3,5	129,0	1,54	186,0	28,0	202,4
2	3,0	103,0	1,40	146,0	21,0	201,2
3	2,5	86,0	1,26	110,0	16,0	182,0
4	2,0	74,0	0,90	62,0	11,0	174,8

В результате проведения экспериментов получены продукты, которые исследовались методом XRD. Полученные XRD-картины приведены на рисунке 4.2.2. Результаты РСА продуктов синтеза приведены в таблице 4.2.2. Продукт состоит из трех кристаллических фаз, соответствующих структурным моделям

кубического карбида кремния *β-SiC*, кубического кремния *cSi*, графита *gC*. Увеличение уровня подведенной энергии влечет за собой увеличение содержания в продукте фазы карбида кремния. Известно и очевидно, что при неизменной геометрии УК увеличение энергетических параметров должно выразиться повышением температуры электроразрядной плазмы, увеличением ускорения плазменной структуры в УК и увеличением начальной скорости струи на выходе из УК, что приводит к повышению степени ионизации прекурсоров и более полному протеканию плазмохимического синтеза *Si* и *C*. Практическое постоянство размеров ОКР объясняется доминированием, в противоборстве с повышающимся тепловым воздействием, фактора скорости распыления, охлаждения и кристаллизации из жидкой фазы *SiC*, естественно возрастающей с ростом скорости головной ударной волны свободной сверхзвуковой струи, с поверхности которой происходит распыление.

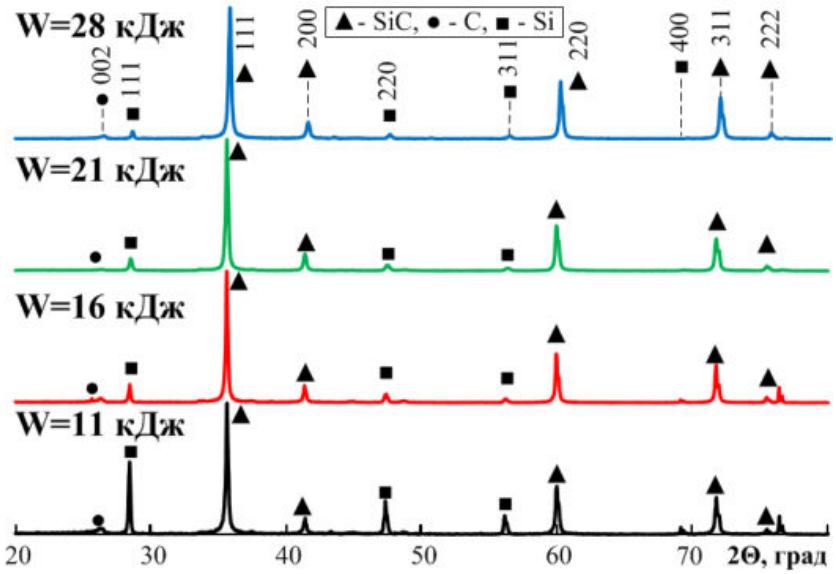


Рисунок 4.2.2 – XRD-картины продуктов синтеза

Таблица 4.2.2 – Данные РСА продуктов синтеза

Фаза / *W*, кДж	*SiC*		*Si*		*C*	
	% масс.	ОКР, нм	% масс.	ОКР, нм	% масс.	ОКР, нм
1. 28 кДж	95,1	60	3,1	40	1,8	21
2. 21 кДж	92,5	50	5,8	60	1,7	20
3. 16 кДж	84,0	55	7,5	33	8,5	19
4. 11 кДж	64,4	55	20,3	70	15,3	17

Продукты синтеза проанализированы методами ТЕМ. На рисунке 4.2.3 изображены ТЕМ-снимки продукта, полученного при низком энергетическом

уровне (W = 11 кДж). По светлопольному ТЕМ-снимку (рисунок 4.3.2,а) в продукте различимы несколько фракций объектов. Наиболее выделяются кристаллически оформленные объекты *1*, которые являются типичными для карбида кремния. Они могут быть изображены на микроснимках как в виде треугольнообразных в плане (рисунок 4.2.3,в), так и в виде лежащих на боковых гранях (рисунок 4.2.3,а). Такие частицы имеют размеры до ~ 150 нм, однако такие они немногочисленны. Большинство частиц карбида кремния имеют размеры порядка 70 нм. Присутствие фазы карбид кремния в продукте подтверждается SAED, где выделяются дебаевские кольца диаметра, соответствующего межплоскостному расстоянию *β-SiC*. Кроме того, по SAED определено присутствие в продукте и иных фаз: кремния, представленного в виде немногочисленных точечных рефлексов *Si* (111), и углерода, представленного в виде характерного аморфного гало *C* (002). На основании выводов предыдущих глав о форме и морфологии частиц непрореагировавших прекурсоров, а также анализа соответствующих темнопольных снимков можно выдвинуть предположения относительно фазовой принадлежности фракций в настоящем продукте: кристаллические объекты *2* округлой формы средних размеров (до 40-50 нм) принадлежат фазе кремния, а мелкие (до 10-20 нм) аморфоподобные частицы *3* неопределенной формы являются углеродными структурами.

Помимо упомянутых ранее фракций *1-3* в продукте присутствуют сравнительно крупные (до 500 нм) и плотные образования 4, не просвечиваемые электронным пучком и изображенные на рисунке 4.2.4,а. SAED скопления (рисунке 4.2.4,б) содержит два симметричных рефлекса, расположение которых отвечает межплоскостному расстоянию кубической фазы кремния. Такие симметричные рефлексы говорят о монокристалличности рассматриваемого образования. На темнопольном снимке рисунке 4.2.4,в, полученном при сдвиге апертурной диафрагмы в область данных симметричных рефлексов, светятся отражающие плоскости данной частицы, заметна искаженная структура частицы. Таким образом, в продукте синтеза кремний представлен в виде разных объектов. Частицы нанометрового порядка типа *2* образовались из жидкофазного субстрата

путем быстрой закалки, не успев вступить в реакцию с углеродом. Крупные частицы *4* могут являться осколками микронных частиц исходного кремния, закладываемого в канал формирования плазменной структуры. Судя по присутствию в продукте частиц непрореагировавших прекурсоров, уровня подведенной энергии недостаточно как для того, чтобы перевести всю массу заложенных в КФПС прекурсоров (в особенности кремния) в жидкофазный субстрат, так и для обеспечения прохождения более полной химической реакции соединения кремния и углерода, находящихся в жидкофазном состоянии.

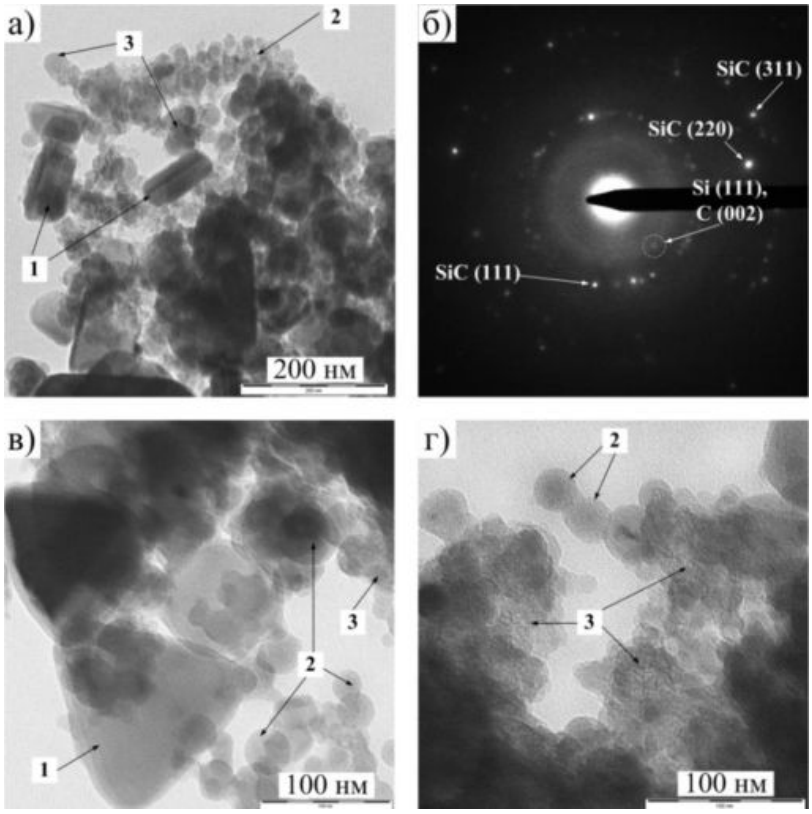


Рисунок 4.2.3 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при W = 11 кДж

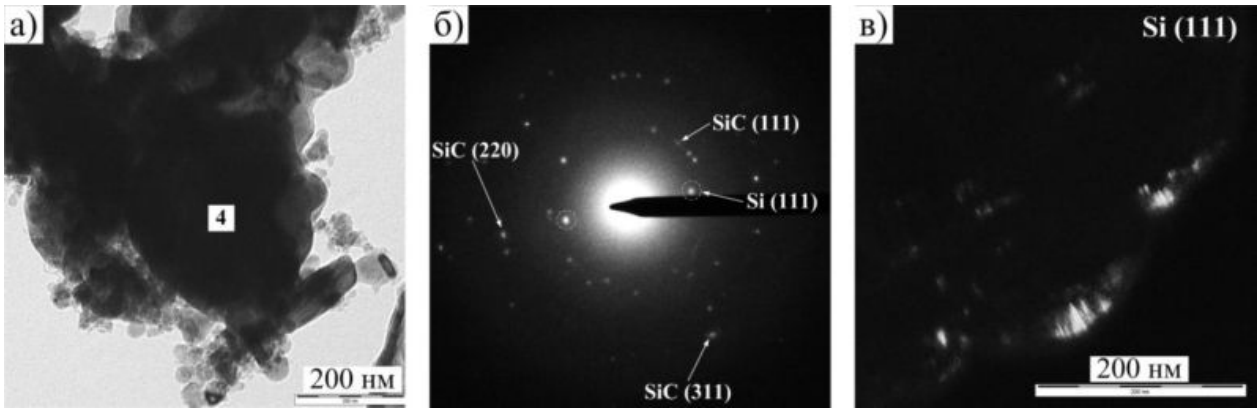


Рисунок 4.2.4 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при W = 11 кДж

На рисунке 4.2.5 изображен типичный светлопольный ТЕМ-снимок скопления частиц, характерный для экспериментов, проводимых при плазменном выстреле в свободное пространство при высоком уровне энергии ($U_{зар}$ = 3,5 кВ). В продукте доминируют кристаллографически правильно оформленные частицы размерами до нескольких сотен нанометров, принадлежащие фазе карбида кремния. Характерные частицы треугольнообразной формы присутствуют на рисунке 4.2.5,а в значительном количестве. На SAED (рисунок 4.2.5,б) наиболее явными являются дебаевские кольца, соответствующие фазе карбида кремния кубической сингонии, что доказывает преимущественное содержание в продукте этой фазы. При сдвиге апертурной диафрагмы в сторону рефлексов, соответствующих кубической фазе карбида кремния, на темнопольном ТЕМ-снимке (рисунок 4.2.5,в) светятся отражающие плоскости частиц преимущественного типа. Частица аналогичного типа, но другой, шестиугольной, формы приведена на рисунок 4.2.6 в светлопольном (а) и темнопольном изображениях (б). Следует также заметить, что в продукте практически отсутствуют частицы, которые возможно отнести к фазам примесей, на SAED также отсутствуют соответствующие рефлексы.

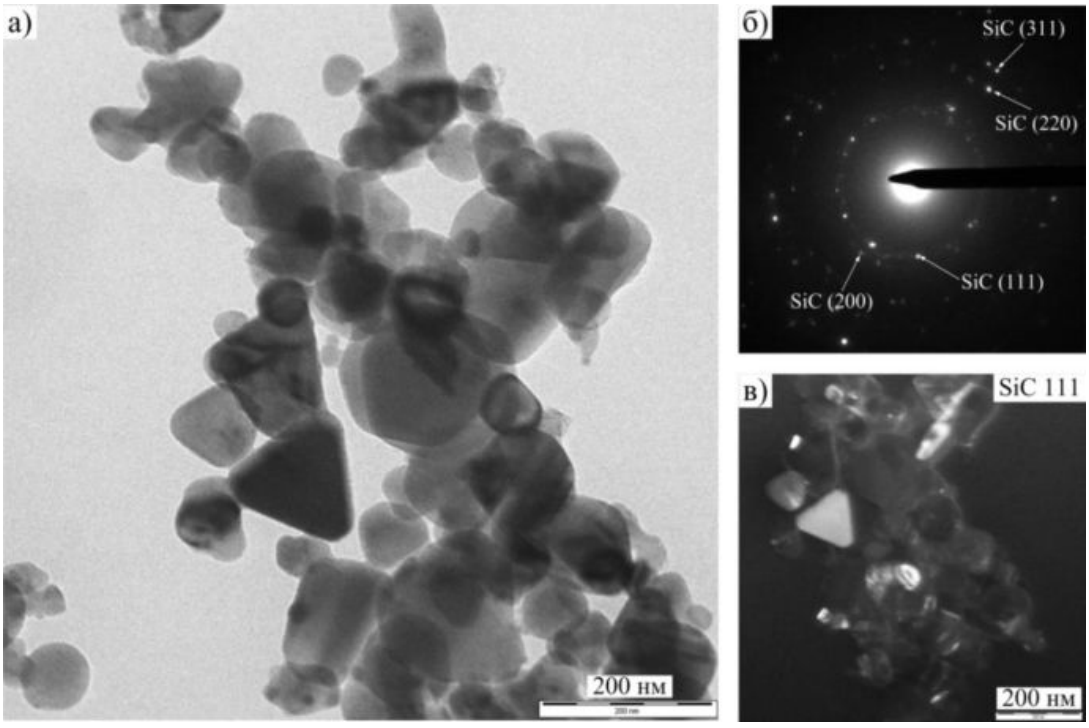


Рисунок 4.2.5 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при W = 28 кДж

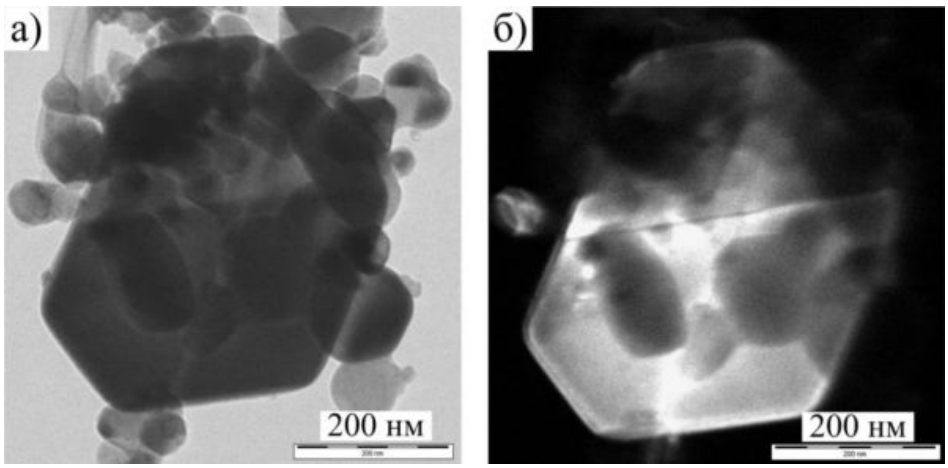


Рисунок 4.2.6 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при $W = 28$ кДж

Статистическая обработка имеющихся микроснимков позволила построить гистограммы распределения частиц по размерам (рисунок 4.2.7). Они близки к нормальному закону распределения, незначительно отличаются по форме и показывают небольшое увеличение среднего размера, сопоставленного с размерами ОКР при W более 20 кДж. При проведении эксперимента с истечением плазменного потока в свободное пространство на размер частиц практически не влияет энергетика процесса синтеза (в диапазоне энергии от 11 до 28 кДж).

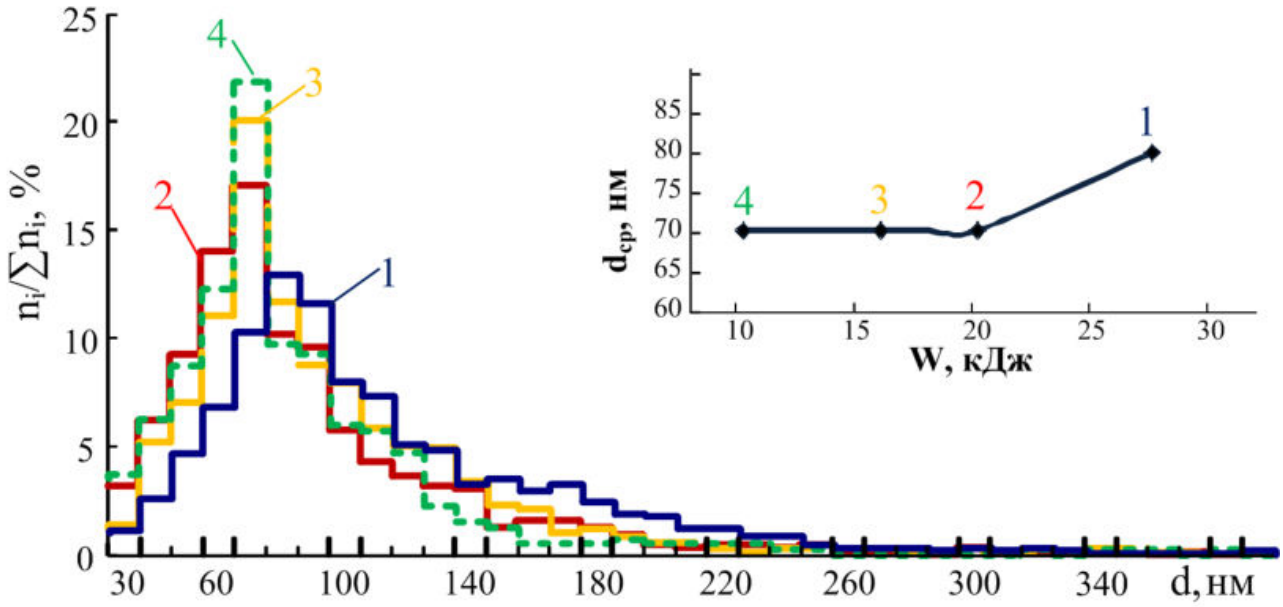


Рисунок 4.2.7 – Распределение частиц продуктов по размерам

По совокупности данных экспериментов в условиях свободной плазменной струи, при изменении энергетики процесса синтеза замечены изменения фазового состава, зависимости дисперсности синтезированных продуктов от значения подведенной к системе энергии выявить не удалось.

4.3. Влияние энергетических параметров электрического импульса на фазовый и гранулометрический состав при воздействии плазменной струи на медную преграду

В настоящем разделе рассмотрено влияние изменения энергетических параметров на фазовый и гранулометрический состав продукта ПДС при истечении плазменного потока на медную преграду (импактная сверхзвуковая струя), расположенную на расстоянии l = 25 мм от среза УК и перпендикулярно к его продольной оси. Основные результаты исследований по тематике настоящего раздела легли в основу работ [128, 148]. Применение медной преграды обуславливалось предположением о более длительном сохранении квазистационарного режима, в течение которого должен наблюдаться рост частиц продукта синтеза. Истечение плазменного потока осуществлялось в герметичный объем цилиндрической КР (V = 0,0023 м^3), заполненной аргоном.

Как и при истечении плазменной струи в свободное пространство КР, управление подведенной энергией W_C в экспериментах с импактной сверхзвуковой струей осуществлялось посредством изменения зарядного напряжения $U_{зар}$ при постоянстве емкости конденсаторных батарей C = 6 мФ. На рисунке 4.3.1 приведены типичные осциллограммы импульса рабочего тока $i(t)$, напряжения на электродах ускорителя $u(t)$, кривые мощности разряда $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$ в процессе работы КМПУ. Проведено четыре серии экспериментов при разном напряжении ЕНЭ $U_{зар}$; достигнутые энергетические параметры, в том числе максимальные рабочий ток I_m и рабочее напряжение U_m, максимальная мощность плазменного разряда U_m, подведенная энергия W, приведены в таблице 4.3.1. Кроме того, в таблице приведены значения величины условного времени квазистационарного режима $t_{кв}$. Все приведенные в таблице энергетические параметры возрастают с ростом энергии, увеличение величины условного времени квазистационарного режима $t_{кв}$ свидетельствует о вероятном протекании более полного процесса синтеза в случае повышенного значения подведенной энергии.

Таблица 4.3.1 – Энергетические параметры серии экспериментов с разной величиной подведенной энергии

№ эксп.	$U_{зар}$, кВ	I_m, кА	U_m, кВ	P_m, МВт	W, кДж	$t_{кв}$, мкс
1	3,5	111,0	1,8	204,0	30,0	203,6
2	3,0	98,0	1,3	123,0	19,0	202,4
3	2,5	76,0	1,1	76,0	13,0	190,4
4	2,0	65,0	1,0	65,0	10,0	149,2

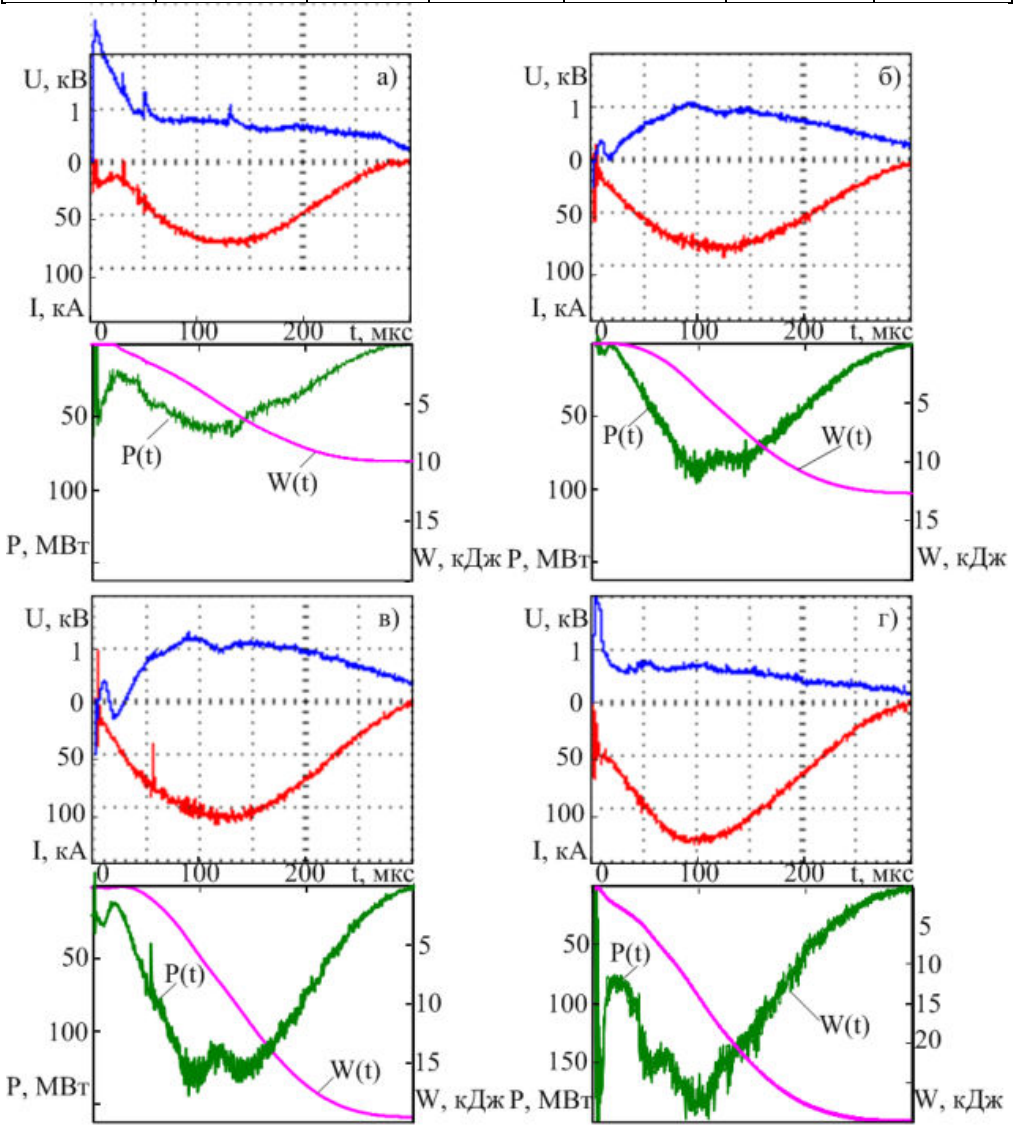


Рисунок 4.3.1 – Типичные осциллограммы рабочего тока $i(t)$, напряжения на электродах ускорителя $u(t)$, кривые мощности разряда $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$ плазменного выстрела при: а) $U_{зар}$ = 2,0 кВ; б) $U_{зар}$ = 2,5 кВ; в) $U_{зар}$ = 3,0 кВ; г) $U_{зар}$ = 3,5 кВ

На рисунке 4.3.2 приведены дифрактограммы продуктов, в таблице 4.3.2 представлены результаты РСА. Все синтезированные продукты включают в себя три кристаллические фазы, соответствующие ранее используемым структурным

моделям кубического карбида кремния *β-SiC*, кубического кремния *cSi* и графита *gC*. С изменением энергетики процесса наблюдается изменение соотношения максимумов интенсивностей соответствующих рефлексов различных фаз.

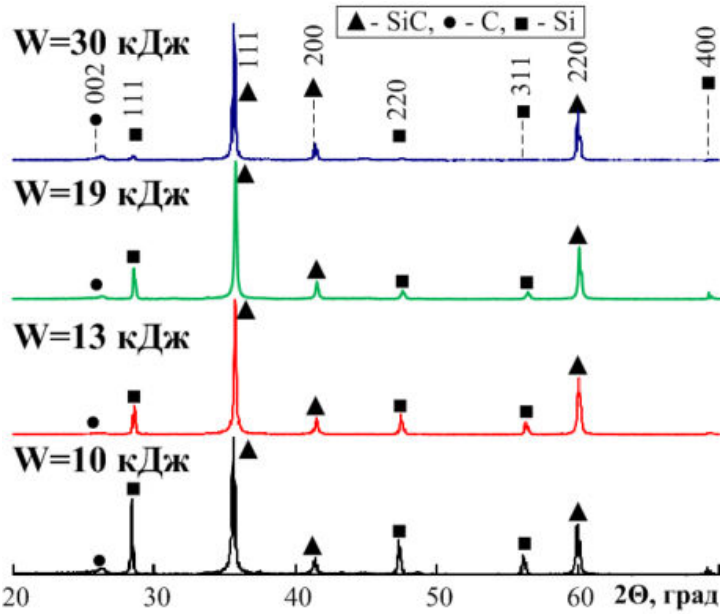


Рисунок 4.3.2 – XRD-картины продуктов синтеза

Таблица 4.3.2 – Результаты РСА продуктов синтеза

Фаза / *W*, кДж	*SiC*		*Si*		*C*	
	% масс.	ОКР, нм	% масс.	ОКР, нм	% масс.	ОКР, нм
1. 30 кДж	90,0	90	3,5	40	6,5	20
2. 19 кДж	80,0	75	13,0	65	7,0	35
3. 13 кДж	73,0	70	19,0	80	8,0	20
4. 10 кДж	60,0	35	24,0	20	16,0	10

Согласно результатам РСА (таблица 4.3.2), в каждой серии экспериментов преимущественно образуется *β-SiC*. Рост подведенной энергии *W* приводит к увеличению массового содержания *SiC* и уменьшению количества фаз прекурсоров – кремния и углерода, т. е. осуществляется более эффективное карбидообразование вследствие более полной ионизации прекурсоров. Это происходит по причине роста скорости движения струи с увеличением тока [149] и следующего за ним повышения *pT*-параметров в головном скачке уплотнения плазменной струи в УК. Однако, в сравнении с результатами при свободном истечении из УК, заметно существенное изменение, выраженное значительным снижением содержания фазы *β-SiC* во всем диапазоне изменения *W* при сохранении закономерности роста доли *β-SiC* с увеличением *W*. Наиболее

вероятной причиной этого является осаждение синтезированного *SiC* на поверхности медной преграды вследствие быстрого охлаждения на начальном этапе взаимодействия.

В таблице 4.3.2 приведены средние размеры ОКР, которые увеличиваются с ростом подведенной энергии. Известно, что при сверхзвуковом взаимодействии у поверхности преграды формируется индуцированный скачок уплотнения, в котором скорость массопереноса снижается до дозвуковой, вырастают давление и температура вещества (пропорционально *W*). Как следствие, замедляется теплоотвод от массы жидкофазного продукта синтеза, повышаются длительность процесса кристаллизации и время роста кристаллитов распыляемого материала. Это обеспечивает рост размеров кристаллов и, соответственно, увеличение средних размеров ОКР фазы *β-SiC* в сравнении с аналогичными величинами в случае свободного течения. При этом максимальным размерам ОКР, получаемым при наибольшей *W*, соответствует, согласно РСА, минимальный уровень микроискажений *Δd*/*d* и дефектности кристаллической структуры *β-SiC*.

На рисунке 4.3.3 приведены результаты ТЕМ продукта, полученного при максимальной подведенной энергии $W = 30$ кДж (таблица 4.3.1, позиция 1). Светлопольный микроснимок (рисунок 4.3.3,а) демонстрирует скопление, состоящее из трех сильно отличающихся по размерам фракций. Наиболее мелкая фракция состоит из частиц неопределенной формы с размерами менее ~20 нм (рисунок 4.3.3,б). Частицы промежуточной фракции размерами до ~200 нм, как видно на рисунке 4.3.3,б, имеют различную плотность на ТЕМ-изображении, морфологию и формы: сферические, ограненные и бесформенные. Доминирующая по объему и, видимо, по массе крупная фракция с размерами вплоть до ~1,0 мкм, представлена частицами с близким к «идеальному» кристаллографическим оформлением, судя по ТЕМ-изображениям на рисунке 4.3.3,в. SAED (рисунок 4.3.4,а) на области, выделенной на рисунке 4.3.3,а, носит точечно-кольцевой характер, обусловленный очень широким распределением по размерам частиц. Размещенный рядом темнопольный ТЕМ-снимок (рисунок 4.3.4,б) фрагмента скопления получен при смещении апертурной диафрагмы в

отмеченную на SAED область первого диффузионного гало с отдельными точечными рефлексами, т. е. в свете дифрагированных пучков на плоскостях (002) углеродных фаз и плоскостях (111) кристаллического кремния, присутствующих (судя по XRD) в небольшом количестве и имеющих близкие значения межплоскостных расстояний соответственно $d_{C(002)}$ = 0,3395 нм и $d_{Si(111)}$ = 0,312866 нм. Судя по светящимся областям на этих темнопольных снимках, углеродные фазы и кремний представлены в продукте нанодисперсными фракциями. Причем в промежуточной фракции с размерами до 200 нм наблюдается свечение контуров в телах округлых форм.

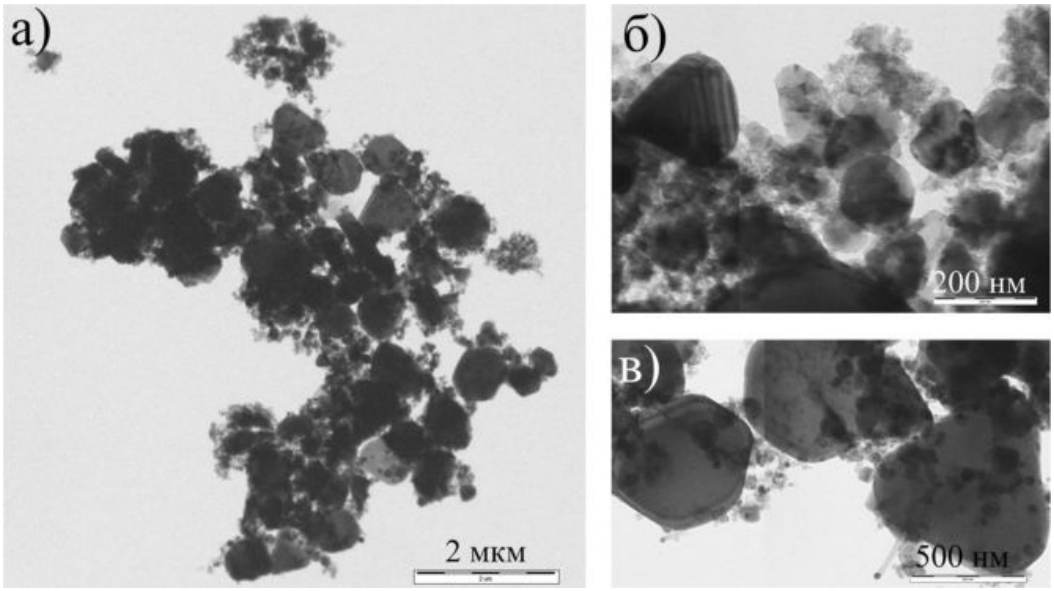


Рисунок 4.3.3 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при W = 30 кДж

Индексация SAED на рисунке 4.3.4,а показывает наличие других слабых отражений фаз оставшихся прекурсоров. Наиболее интенсивные точечные рефлексы однозначно соответствуют *β-SiC*, представленной в продукте наиболее крупной фракцией. На рисунке 4.3.4,в показана SAED, снятая на группе крупных частиц с характерной огранкой. На рисунке 4.3.4,г представлено типичное темнопольное ТЕМ-изображение в свете дифрагированного пучка на пакетах плоскостей *SiC* (111), на котором видны ярко светящиеся контуры этих плоскостей, свидетельствующие о монокристаллической структуре такого типа крупных и средних по размерам объектов.

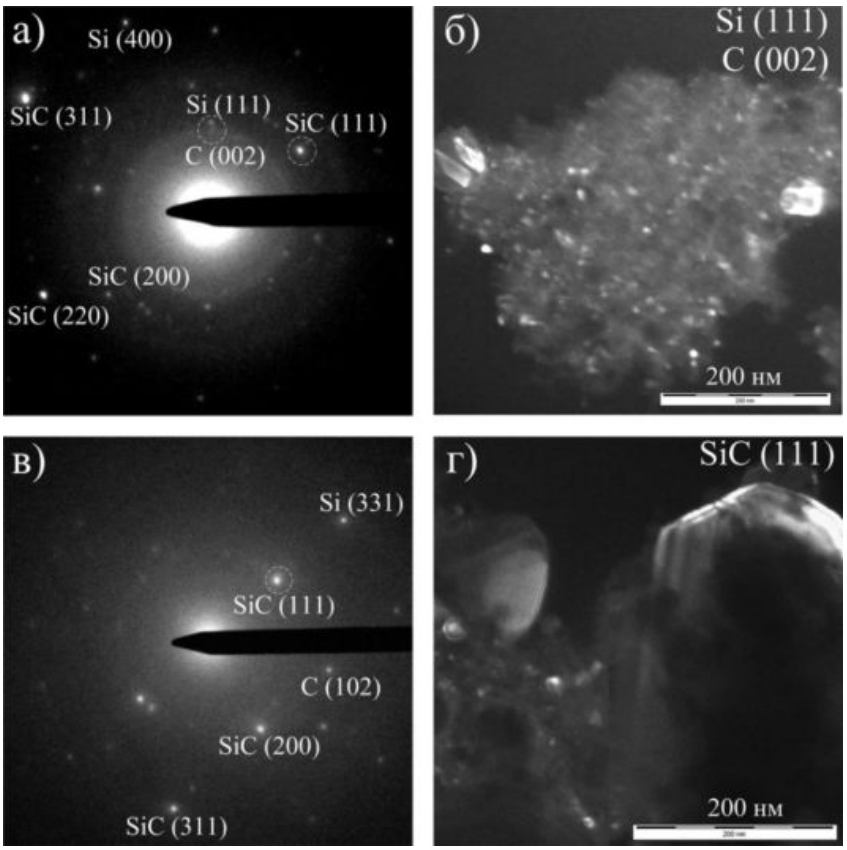


Рисунок 4.3.4 – Результаты ТЕМ, полученного при $W = 30$ кДж

В качественном отношении фракционный состав продукта ПДС не изменяется с уменьшением подводимой к КМПУ энергии до 19 кДж и до 13 кДж, судя по ТЕМ-данным, представленным соответственно на рисунке 4.3.5 и рисунке 4.3.6. Однако можно отметить заметную тенденцию уменьшения количества хорошо ограненных частиц очень больших размеров, более ~200 нм, с уменьшением энергетики процесса. Визуально оцениваемое число частиц промежуточной фракции (до 200 нм) становится больше. При этом заметно увеличивается количество частиц округлой формы, которые методом SAED и темнопольных изображений идентифицируются как кристаллиты кремния. SAED области продукта синтеза при 19 кДж (рисунок 4.3.5) состоит из явно выраженных дискретных колец, составленных точечными рефлексами доминирующей фазы *SiC*. Это обусловлено тем, что подавляющее большинство частиц этой фазы имеет размер менее ~200 нм и просвечиваются электронным пучком.

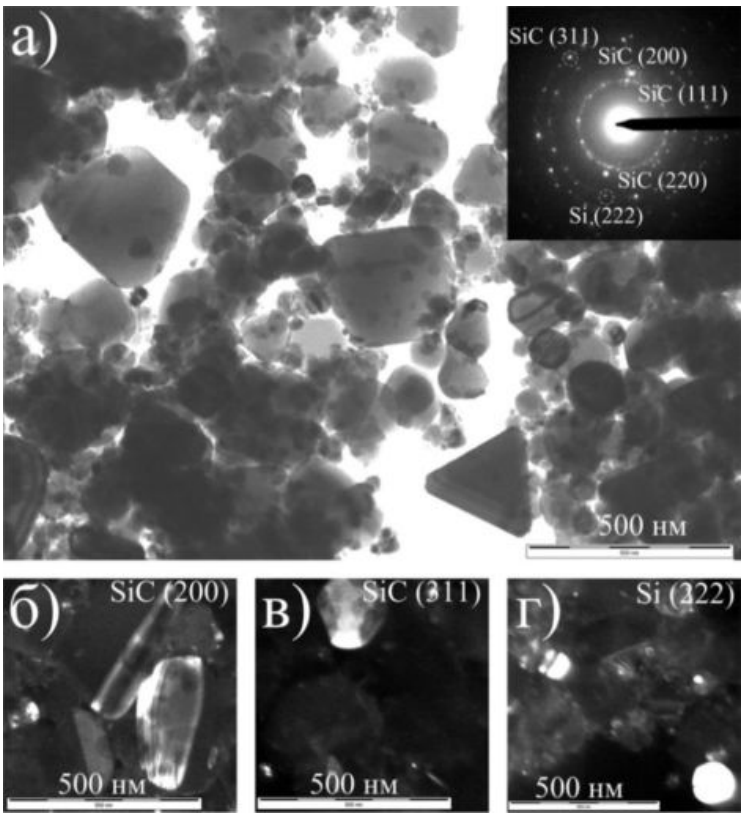


Рисунок 4.3.5 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при W = 19 кДж

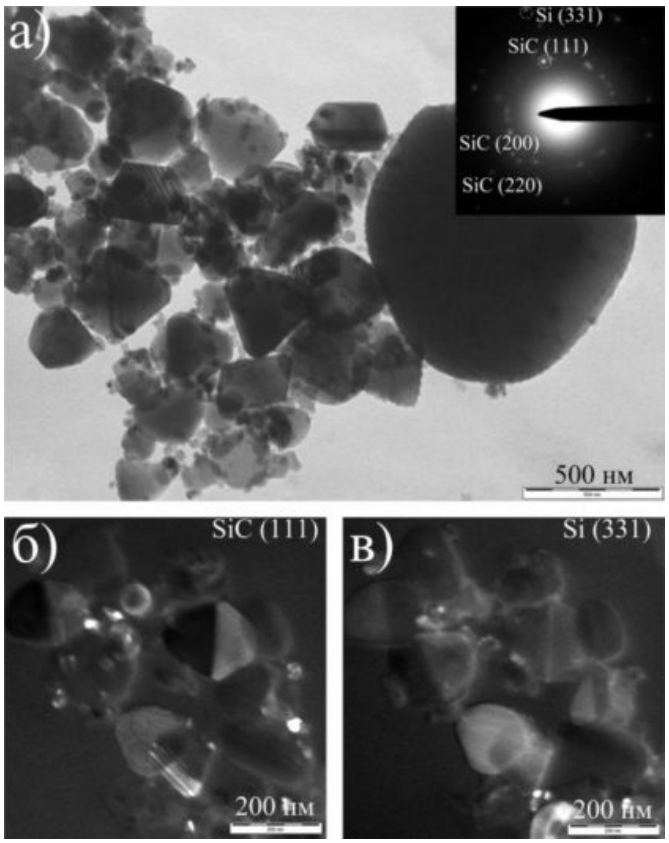


Рисунок 4.3.6 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при W = 13 кДж

Аналогично можно трактовать данные на рисунке 4.3.6 для продукта, синтезированного при W = 13 кДж. В составе его образца остаются единичные

объекты больших размеров, около 1 мкм, но размеры большинства частиц промежуточной фракции в среднем становятся еще меньше, чем в предыдущем случае ($W = 19$ кДж). Данные ТЕМ-исследований на рисунке 4.3.7 для продукта синтеза при $W = 10$ кДж демонстрируют резкое изменение фракционного и фазового состава порошка. По-видимому, такой уровень энергетики процесса близок к пороговому в отношении обеспечения pT-параметров синтеза карбида кремния. Кроме того, в данном эксперименте достигается минимальное значение величины условного времени квазистационарного режима. Это обуславливает неполноту процесса синтеза. На светлопольном ТЕМ-снимке (рисунок 4.3.7,а) видно подавляющее преобладание нанодисперсной фракции материала в виде крупных округлых объектов, слабо просвечиваемых электронным пучком, размером около ~100 нм, и очень крупных агрегатов, состоящих из соединенных сфероидальных объектов из низкоплотного материала. Объекты с правильной огранкой, характерной для частиц *SiC*, в образце присутствуют в ограниченном количестве. На соответствующей SAED (рисунок 4.3.7) наблюдаются буквально единичные интенсивные рефлексы *SiC* (111), а также (200) и (220). На темнопольных ТЕМ-снимках в свете указанных отражений (рисунок 4.3.7,б и рисунок 4.3.7,в) кроме плоскостей в кристаллитах *SiC* средних размеров ярко высвечиваются и кристаллиты этой фазы в нанодисперсной фракции. Преобладающие в образце объекты, описанные выше, остаются темными и представляют, по-видимому, псевдоаморфные кремний и углерод соответственно, дающие диффузные гало на приведенной SAED.

Статистическая обработка большого числа ТЕМ-снимков продуктов синтеза при разных величинах подведенной энергии при выборках не менее 10^3 объектов позволила построить гистограммы дифференциального закона распределения по характерному размеру кристаллитов *SiC*, которые приведены на рисунке 4.3.8. Их сравнение показывает, что при рассматриваемой схеме воздействия плазменной струи на плоскую преграду закон распределения близок к нормальному, а средний характерный размер кристаллитов увеличивается от ~60 нм до ~140 нм с ростом подведенной энергии к ускорителю от ~10 до ~30 кДж. При этом

существенно увеличивается число частиц с размерами порядка 100 нм вплоть до величины около 1 мкм. При *W* более 13 кДж закон увеличения среднего размера частиц носит практически линейный характер, как это видно на вставке к рисунку 4.3.8.

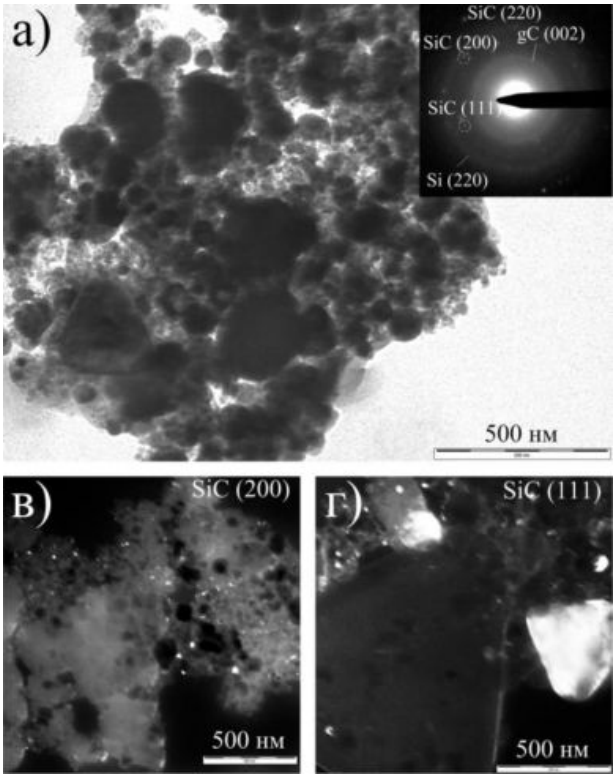


Рисунок 4.3.7 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при *W* = 10 кДж

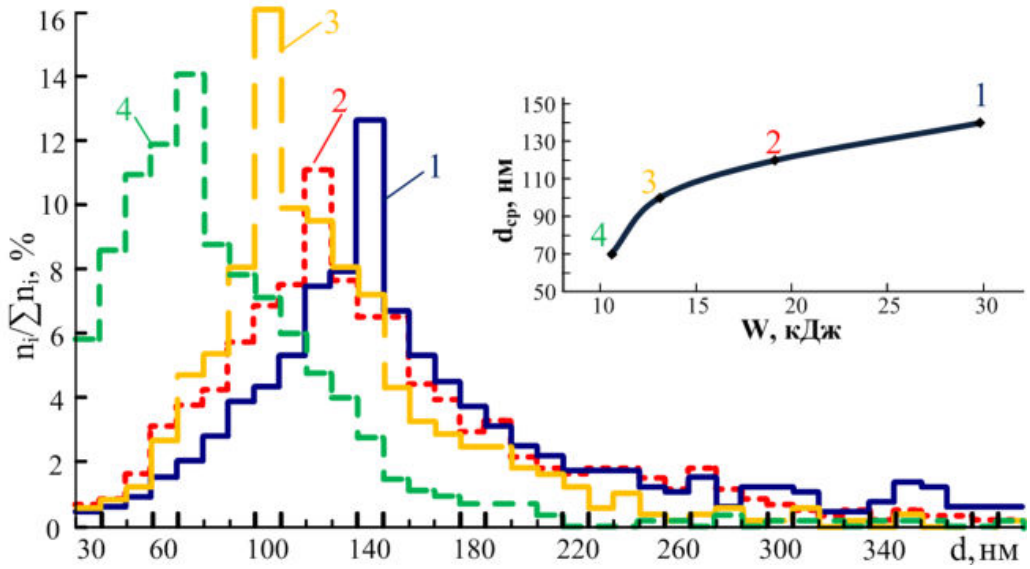


Рисунок 4.3.8 – Распределения по размерам частиц в экспериментах с различной подведенной энергией (1 – *W* = 30 кДж, 2 – *W* = 19 кДж, 3 – *W* = 13 кДж, 4 – *W* = 10 кДж), а также зависимость среднего размера частиц от величины подведенной энергии (вставка к рисунку)

На основании представленных в разделе данных можно заключить, что экспериментально установлено увеличение среднего размера кристаллитов и содержания *SiC* с ростом *W* в условиях импактной струи. Увеличение содержания карбида кремния объясняется, по-видимому, ростом *pT*-параметров в индуцированном около медной преграды скачке уплотнения с ростом скорости вследствие роста подведенной энергии, а увеличение размеров частиц связано с увеличением времени кристаллизации частиц вследствие наличия преграды, позволяющей сдерживать распыление плазменного потока по объему КР.

Сравнение результатов анализа продуктов, полученных при свободной и импактной струе (рисунок 4.3.9) показало, что геометрия истечения плазменного потока из УК является фактором, слабо влияющим на фазовый состав: в обоих случаях зафиксирован рост содержания карбида кремния при увеличении подведенной энергии. Однако она значительно влияет на гранулометрический состав продукта синтеза: при использовании импактной струи удалось добиться роста среднего размера частиц посредством увеличения *W*, при отсутствии преграды возможно получать продукт разного фазового состава, но с постоянным средним размером частиц основной фазы карбида кремния.

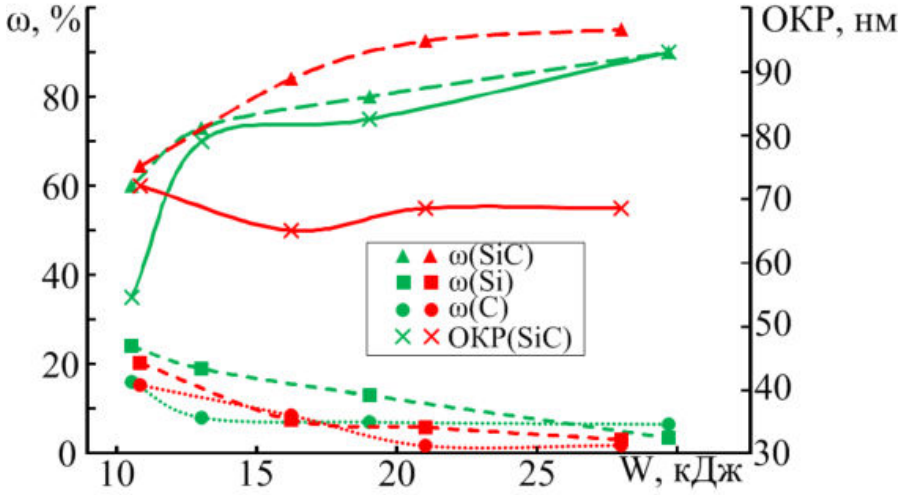


Рисунок 4.3.9 – Зависимости содержания ω карбида кремния, кремния и углерода в продукте, а также размера ОКР карбида кремния от величины подведенной энергии *W*: зеленый цвет – истечение плазменного потока на медную преграду; красный цвет – истечение плазменного потока в свободное пространство

4.4. Влияние давления газообразной атмосферы камеры-реактора на продукт плазмодинамического синтеза

Плотность внешней покоящейся инертной (аргон) газообразной среды, в которую происходит свободное истечение плазменной струи и распыление ее материала, является важным фактором, определяющим теплоотвод, охлаждение, кристаллизацию материала и размер частиц порошка. В экспериментах по исследованию влияния этого фактора, плотность аргона варьировалась за счет изменения начального давления p_0 в КР от 0,1 атм до 5,0 атм при комнатной температуре. Остальные конструкционные и энергетические параметры оставались постоянными, потому значения максимальных рабочих тока и напряжения в процессе экспериментов оставались практически неизменными. Мощность разряда и подведенная энергия составляли в среднем 120 МВт и 30 кДж соответственно.

В экспериментах с разным давлением газообразной атмосферы производилась высокоскоростная видеосъемка, фиксирующая истечение плазменной струи в газообразную среду КР. На рисунке 4.4.1 изображены графики полученных зависимостей скорости истечения плазменного потока от расстояния до ствола. Графики показывают, что с ростом p_0 сильно уменьшается начальная скорость струи на срезе УК $v(t)$ и степень ее затухания в пространстве. Таким образом, при увеличении p_0 на процесс формирования частиц синтезируемой фазы влияют два противоборствующих фактора: повышение плотности среды обеспечивает усиление теплоотвода, а снижение скорости уменьшает интенсивность теплоотвода от нанокапель синтезированного материала и способствует росту кристаллов.

Полученные при разном давлении продукты исследовались методом XRD. На рисунке 4.4.2 приведены XRD-картины продуктов. В состав всех продуктов входит та же совокупность фаз, что и в прошлых экспериментах, проведенных при нормальном давлении. Однако при этом XRD-картины отличаются между

собой высотой максимумов интенсивности непрореагировавших прекурсоров, особенно значительны изменения в случае с повышенным давлением.

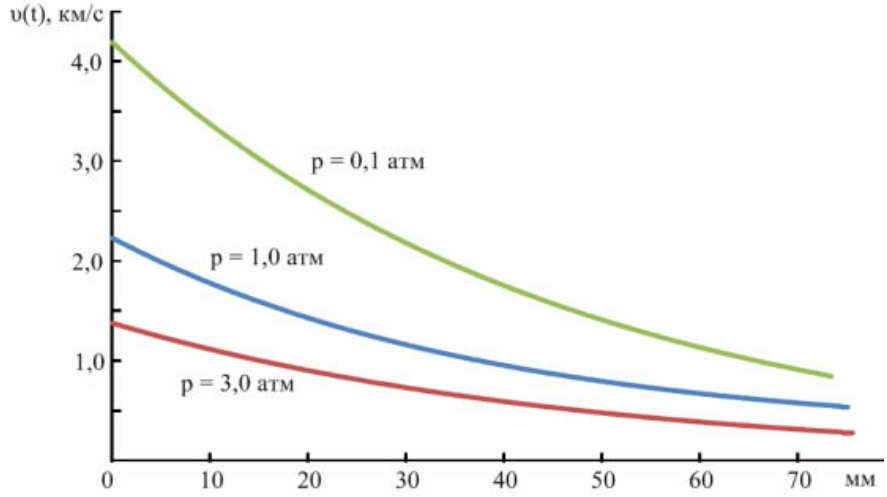


Рисунок 4.4.1 – Скорости истечения плазменного потока *v(t)* в зависимости от расстояния до ствола *l*

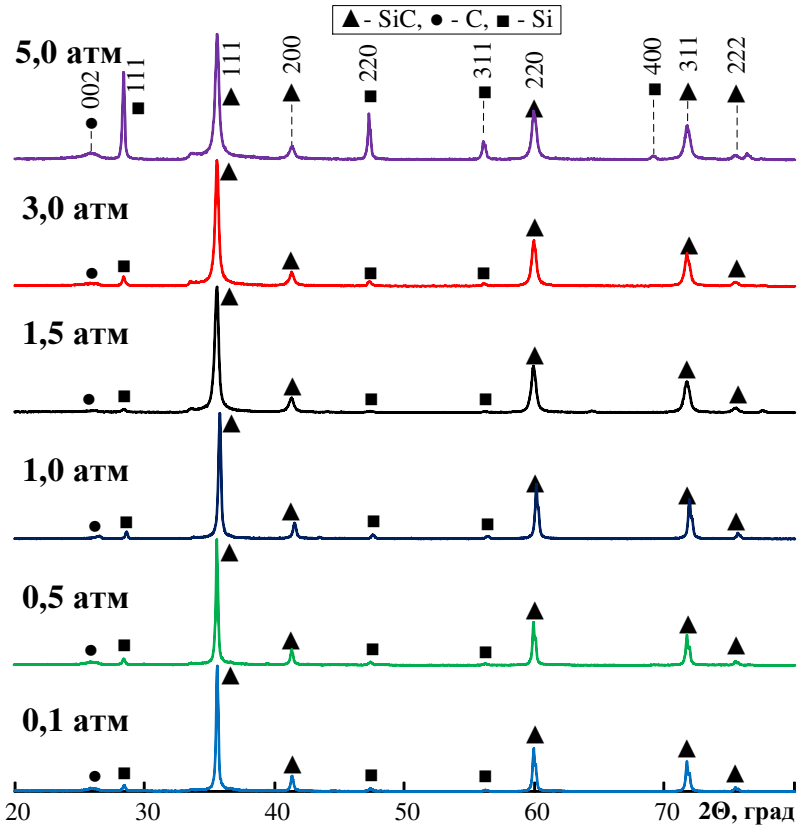


Рисунок 4.4.2 – XRD-картины продуктов синтеза, полученных при разном давлении газообразной атмосферы КР

Влияние давления на фазовый состав показано в ходе РСА. Произведенный расчет, результаты которого приведены в таблице 4.4.1, показывает существование тенденций во влиянии давления на фазовый состав и ОКР карбида

кремния. На рисунке 4.4.3 приведены зависимости содержания различных фаз от величины давления. Видно, что существует оптимальная величина давления p = 1,5 атм, при которой достигается максимальная чистота продукта – 98,6 %. Снижение либо увеличение давления КР приводит к снижению содержания карбида кремния в продукте синтеза. При низком внешнем давлении p_0 порядка 0,1 атм содержание карбида кремния в продукте снижается до ~90 % из-за повышения скорости плазменной струи в УК и, соответственно, уменьшения электроэрозионной наработки активного углерода. Его недостаток в реакционной зоне плазменной струи приводит к увеличению содержания не вступившего в реакцию кремния. Увеличение давления p_0 более 1,5 атм также приводит к снижению выхода *β-SiC*. Наиболее вероятной причиной этого следует считать торможение головной ударной волны и расширение границ ударно-волновой структуры сверхзвукового течения до стенки КР, на которой происходит осаждение части синтезированного материала. В результате в собранном дисперсном продукте наблюдается снижение содержания *β-SiC* и увеличение количества частиц прекурсоров. Исключить этот искусственный фактор, по-видимому, можно увеличением габаритов КР.

Таблица 4.4.1 – Результаты РСА продуктов синтеза

p, атм	Фазовый состав; ОКР			
		SiC	*Si*	C
0,1	ω, %	88,4	3,8	7,8
	ОКР, нм	48	51	16
0,5	ω, %	90,4	8,7	0,9
	ОКР, нм	48	68	17
1,0	ω, %	91,2	3,8	5
	ОКР, нм	47	86	19
1,5	ω, %	98,6	0,8	0,6
	ОКР, нм	43	16	31
3,0	ω, %	91,4	3,8	4,8
	ОКР, нм	39	16	17
5,0	ω, %	68,1	19,5	12,4
	ОКР, нм	30	136	11

Также при анализе данных таблицы 4.4.1 можно заметить тенденции в изменении размера ОКР в зависимости от величины давления газообразной атмосферы КР. При увеличении давления наблюдается слабое уменьшение

размера ОКР и, косвенно, значения среднего размера кристаллов. Такое влияние давления атмосферы КР обусловлено тем, что теплообмен происходит по-разному в зависимости от плотности газообразной среды: увеличение давления приводит к более интенсивному отводу тепловой энергии от жидкофазного субстрата, образованного плазменным потоком, следовательно, сокращается время кристаллизации частиц. Таким образом, закономерно, что при большем давлении атмосферы КР образуются частицы меньшего размера.

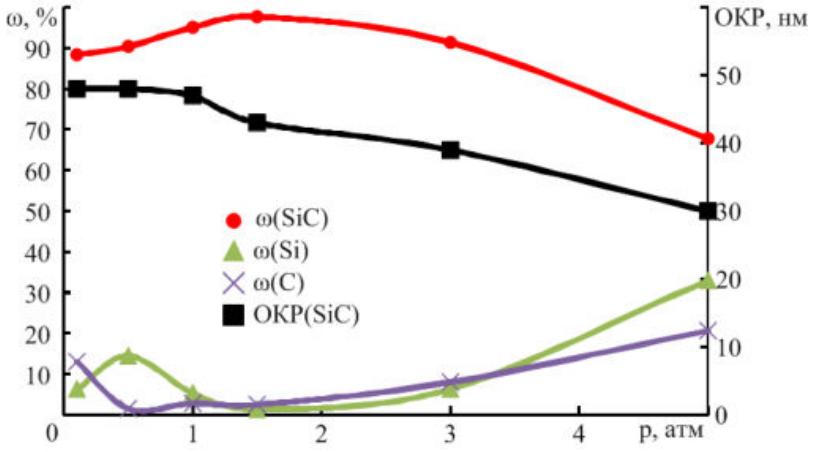


Рисунок 4.4.3 – Зависимость содержания различных фаз в продукте синтеза и размера ОКР карбида кремния от величины давления атмосферы КР

Продукты ПДС, проведенного при условиях разного давления атмосферы КР, проанализированы методами ТЕМ. На рисунке 4.4.4 приведены результаты микроскопии для продукта с повышенным давлением атмосферы p = 5 атм. В состав приведенного скопления входят частицы разного морфологического типа, которые различаются, в том числе и по размерам. На светлопольном микроснимке (рисунок 4.4.4,а) изображены частицы *1* размерами около 40-50 нм. Эти частицы имеют кристаллическую структуру, однако далеки от более совершенных многогранных структур, которые приводились в прошлых экспериментах и идентифицировались как частицы карбида кремния кубической сингонии, и напоминают шарообразные структуры. SAED скопления (рисунок 4.4.4,б) показала, что подавляющее большинство изображенных частиц относится к фазе карбида кремния. Указанные частицы *1* также, судя по темнопольному снимку (рисунок 4.4.4,в), принадлежат фазе карбида кремния. Истинная форма таких частиц становится очевидной из анализа темнопольных изображений,

полученных для подобных частиц несколько большего размера (60-70 нм). На светлопольных снимках (рисунок 4.4.5,а) они в плане представляют из себя круглые объекты, однако, судя по темнопольным снимкам в свете рефлексов *SiC* (рисунок 4.4.5,б), эти объекты на самом деле являются призмами, в основании которых лежат многоугольники (по-видимому, шестиугольники). Таким образом, большинство частиц продукта, отнесенных к *SiC*, имеют не очень отчетливо выраженные кристаллические формы, типичные для данной химической фазы.

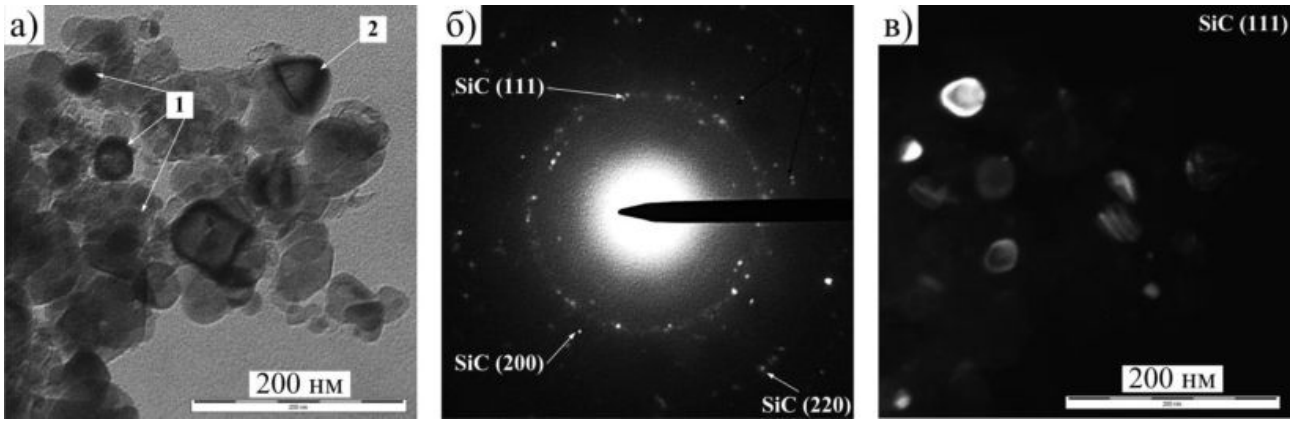


Рисунок 4.4.4 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 5 атм

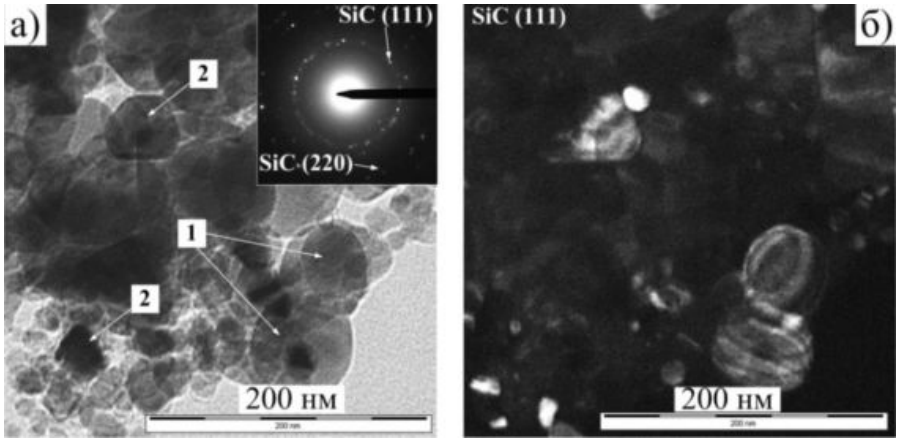


Рисунок 4.4.5 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 5 атм

Стоит отметить, что, помимо указанных частиц *1*, в продукте содержатся и частицы *2*, традиционные по своей морфологии для карбида кремния (треугольники с усеченными вершинами, шестиугольники), в значительно меньшем количестве. Судя по рисункам 4.4.5 и 4.4.6, такие частицы, как правило, крупнее по своему размеру, вплоть до 200 нм. Их кристаллические плоскости отражаются в свете рефлексов карбида кремния на соответствующих темнопольных снимках (рисунок 4.4.6,б).

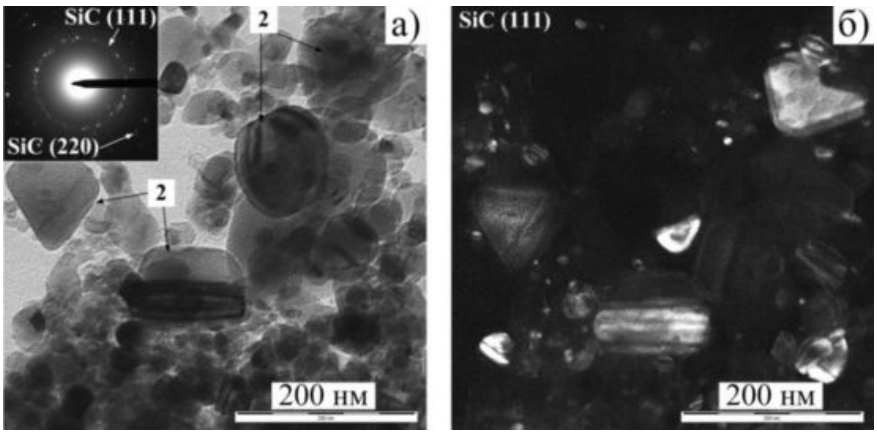


Рисунок 4.4.6 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 5 атм

Кроме частиц основного кристаллического типа, отнесенного к *SiC*, в продукте присутствуют частицы, которые можно соотнести с фазами непрореагировавших прекурсоров. Частицы разного морфологического типа приведены на рисунке 4.4.7. Здесь видно присутствие как частиц, ранее отнесенных к *SiC* (типы *1* и *2*), так и структур иного фазового состава, судя по их морфологии и размерам (типы *3, 4* и *5*). Частицы *3* близки к круглой форме в плане, однако их размеры меньше частиц типа *1* – до 20-30 нм. Похожие структуры ранее были идентифицированы как чистый кремний.

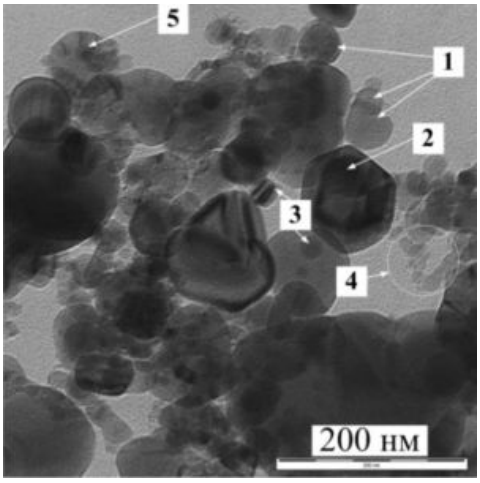


Рисунок 4.4.7 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 5 атм

Фазовая принадлежность такого типа частиц частично подтверждается и в настоящем эксперименте. На светлопольном снимке (рисунок 4.4.8,а) приведено типичное скопление для эксперимента; представленные объекты однозначно не соответствуют форме и размерам карбидокремниевых частиц. Здесь присутствуют немногочисленные объекты *3*, которые светятся при сдвиге

апертурной диафрагмы в область рефлексов кремния *Si*(111). При этом однозначная идентификация частиц невозможна в силу наличия SAED рефлексов кремния и углерода и, самое главное, их близости между собой ($d_{Si(111)}$ = 0,312866 нм и $d_{C(002)}$ = 0,339500 нм), что не позволяет предельно четко установить апертурную диафрагму в силу ее размеров. На рисунке 4.4.8, помимо частиц, отнесенных к кремнию, имеются и более мелкие частицы *4* – размерами до 10 нм, напоминающие аморфную фракцию. Вкупе с присутствием на SAED (рисунок 4.4.8,а) аморфного гало эти частицы можно идентифицировать как аморфный углерод в виде графита.

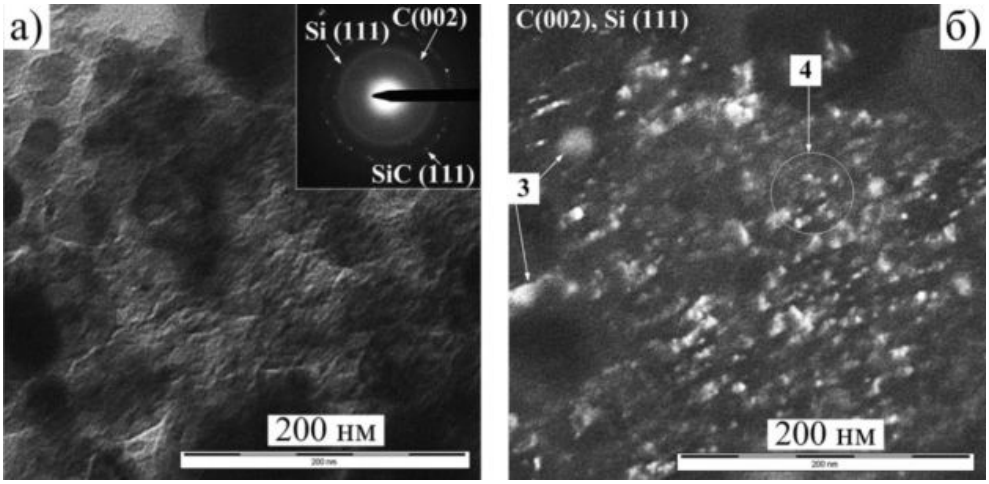


Рисунок 4.4.8 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 5 атм

Кроме мелких частиц углерод формируется в данном порошке и в виде более крупных образований с оболочками и с секторами – объекты *5* на светлопольном снимке (рисунок 4.4.9,а). Такого типа частицы найдены в продукте с высоким содержанием углерода в смеси прекурсоров (см. раздел 4.1). Съемка скопления, содержащего объекты *5*, в темном поле (рисунок 4.4.9,б) также показала, что данные частицы могут быть отнесены к углероду. Также стоит отметить, что SAED (вставка к рисунку 4.4.9,а) включает в себя отдельные рефлексы, соответствующие межплоскостному расстоянию кристаллических плоскостей графита и, таким образом, крупным объектам *5*, помимо аморфного гало, соответствующего мелким частицам.

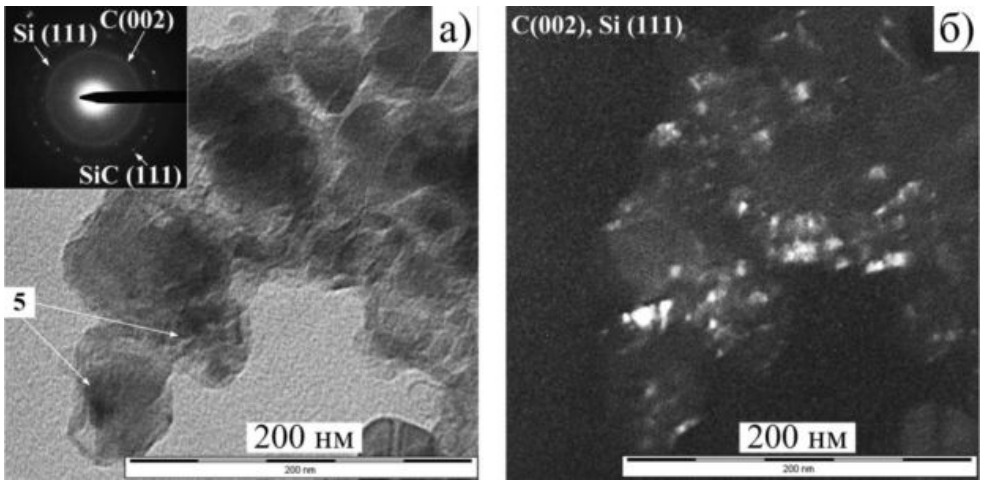


Рисунок 4.4.9 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 5 атм

Иные результаты получены для образцов, полученных при наименьшем давлении атмосферы КР. На рисунке 4.4.10,а приведен светлопольный микроснимок продукта, полученного при наименьшем давлении атмосферы (p = 0,1 атм), на котором изображены частицы размерами более 150 нм. Большинство исследованных подобных частиц имеют кристоллографически правильную форму, характерную для карбида кремния. Фазовая принадлежность частиц подтверждена съемкой в темных полях в свете рефлексов карбида кремния *SiC* (111), а также SAED, содержащей отдельные немногочисленные рефлексы, характерные для указанных монокристаллов. Частицы карбида кремния окружены гораздо более мелкими частицами размерами до 30-40 нм, близкими к округлой форме. Судя по присутствию в данном продукте фаз кремния и углерода (по РСА), данные частицы принадлежат фазам непрореагировавших прекурсоров. В целом, продукт, синтезированный при большем давлении атмосферы КР, состоит из больших по размерам частиц по сравнению с продуктом, полученным при наибольшем давлении p = 5,0 атм.

На рисунке 4.4.10 приведены результаты ТЕМ продукта, полученного при оптимальном с точки зрения фазового состава давлении. На светлопольном снимке (рисунок 4.4.10,а) указаны два типа частиц – *1* и *2*, которые отмечались при анализе микроснимков на рисунках 4.4.4 и 4.4.5. Оба типа частиц соответствуют карбиду кремния, судя по темнопольным снимкам (рисунок 4.4.11,б). При этом тип частиц *1* имеет более правильные формы, в том числе и

при съемке в светлых полях. Более кристаллически оформленными и близкими к треугольникам в плане выглядят и частицы типа *2*. Мелких частиц размерами до 30-40 нм на снимках обнаружить не удалось, что говорит о практически полном отсутствии в составе продукта непрореагировавших прекурсоров.

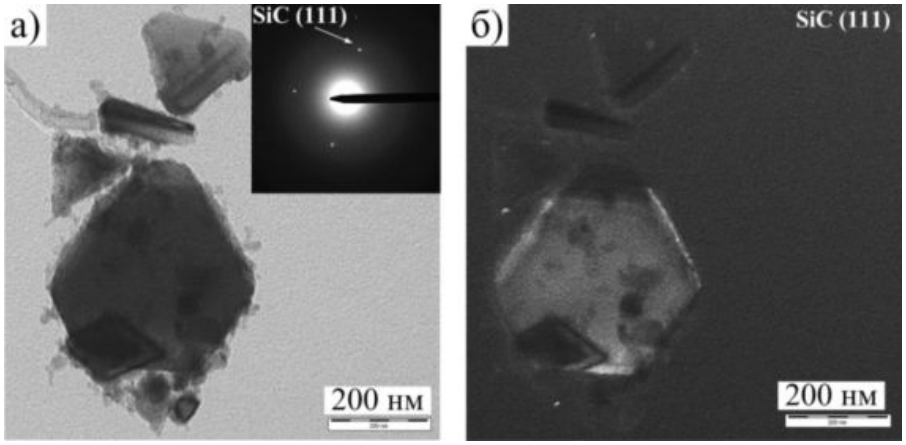


Рисунок 4.4.10 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 1 атм

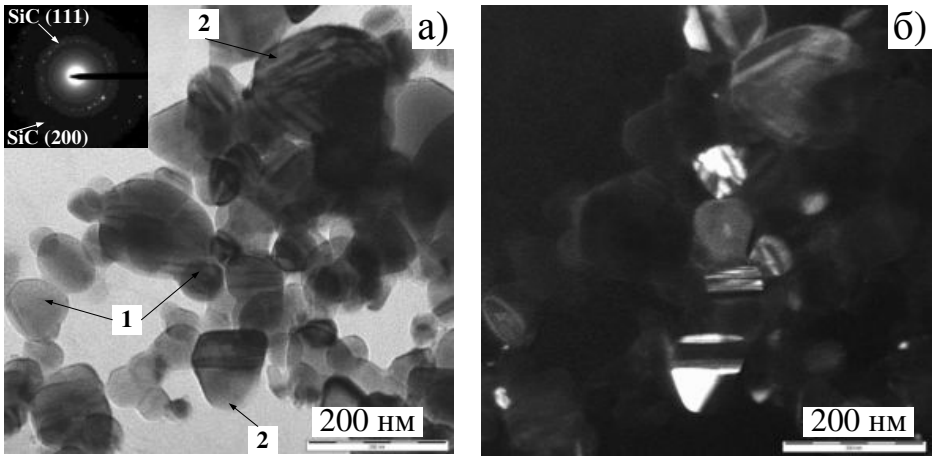


Рисунок 4.4.11 – Результаты ТЕМ продукта, полученного при p = 1,5 атм

По результатам анализа микроснимков продуктов, полученных при разном давлении атмосферы, построены гистограммы распределения частиц по размерам (рисунок 4.4.12), выборка составляла около 1000 объектов. Полученные гистограммы отражают ранее сделанные предварительные выводы по анализу отдельных микроснимков, а также выводы РСА. Очевидно, что величина давления газообразной атмосферы КР влияет на размер синтезированных частиц карбида кремния. Снижение давление приводит к сужению ширины гистограммы и к смещению ее пика в сторону уменьшения. Таким образом, средний размер частиц сокращается с ростом давления.

По результатам анализа экспериментов, полученных при истечении гиперскоростной плазменной струи в атмосферу КР разного давления, отмечено влияние последнего как на фазовый, так и на гранулометрический состав продукта. Наиболее оптимальным выглядит использование среднего давления p = 1,5 атм, при котором получен продукт с 98 %-ным содержанием фазы карбида кремния и средним ее размером около 60 нм. Снижение или повышение давления КР относительно этой точки приводит к изменению фазового состава в отрицательную сторону.

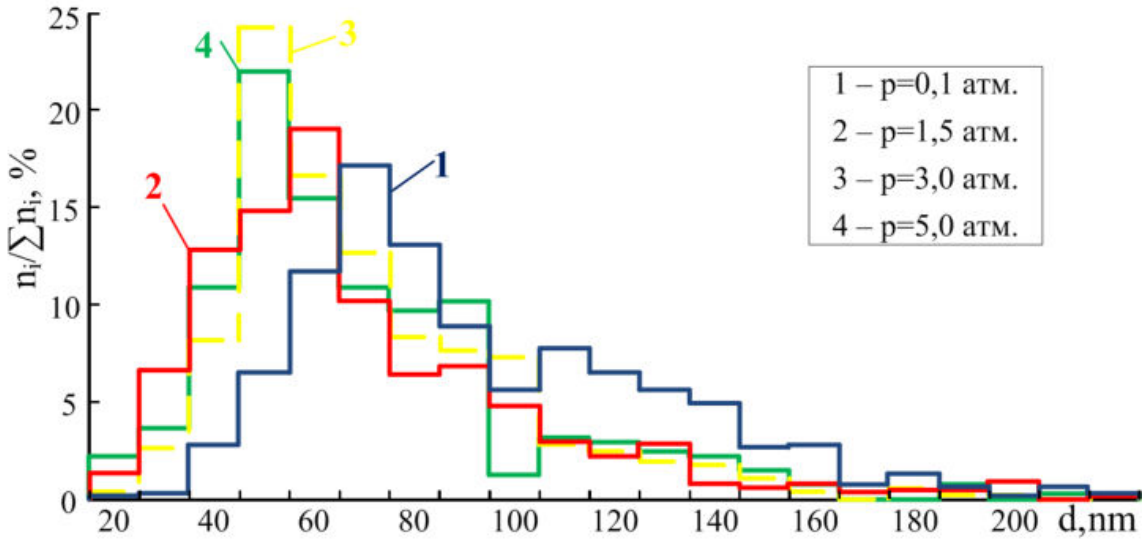


Рисунок 4.4.12 – Гистограммы распределения частиц по размерам в четырех экспериментах с разным давлением атмосферы КР

4.5. Влияние температуры газообразной атмосферы камеры-реактора на продукт плазмодинамического синтеза и исследование его полупроводниковых свойств

При постоянных параметрах плазмодинамической системы и изменении начальной температуры t_0 внешней газообразной среды должно изменяться время сохранения условий в скачке уплотнения головной ударной волны, необходимых для протекания плазмохимического синтеза *SiC*, и время кристаллизации при высокоскоростном распылении жидкой фазы синтезированных материалов. В связи с этим в работе проведены экспериментальные исследования влияния этого фактора на фазовый состав порошкообразного продукта синтеза, размеры частиц-кристаллитов *SiC* и его структурные параметры. Температура t_0 изменялась от -25 $^{\circ}C$ до +75 $^{\circ}C$ при прочих одинаковых и близких к оптимальным параметрах системы ПДС. Параметры проведенной серии экспериментов с изменением температуры приведены в таблице 4.5.1. Эксперименты проводились при близких энергетических параметрах (максимальной P_{max} и средней $P_{ср}$ мощностях разряда, значении выделившейся энергии W). Одинаковый уровень энергетики в экспериментах и близкие значения величины условного времени квазистационарного режима $t_{кв}$ указывает на то, что, скорее всего, температура газообразной атмосферы КР слабо влияет на фазовый состав, прежде всего, на содержание фазы карбида кремния, но оказывает существенное влияние на формирование частиц конечного продукта, т. е. на дисперсность.

Таблица 4.5.1 – Параметры проведенных экспериментов

№	t_0, ^{o}C	$t_{кв}$, мкс	I_{max}, А	U_{max}, кВ	P_{max}, МВт	$P_{ср}$, МВт	W, кДж
1	-25	183,6	111	0,9	101	59,2	15,5
2	25	184,8	98	1,2	110	52,6	16,2
3	75	182,8	96	0,9	105	53,6	15,8

Порошки, синтезированные методом ПДС, исследовались методом XRD. XRD-картины порошкообразных продуктов, синтезированных при разных температурах атмосферы КР, показаны на рисунке 4.5.1. Дифрактограммы синтезированных продуктов показывают преимущественное образование структуры *β-SiC* во всех случаях. Также имеются пики слабой интенсивности,

соответствующие прекурсорам *Si* и *C*. В таблице 4.5.2 приведены результаты РСА продуктов синтеза: расчетные значения содержания и областей когерентного рассеяния (ОКР) *β-SiC*, *Si* и *C*. Увеличенный максимум интенсивности, соответствующий группе кристаллографических плоскостей карбида кремния с индексами Миллера (111), приведен на рисунке 4.5.2. Из рисунка видна разная ширина максимумов интенсивности XRD-картин продуктов, полученных при разных температурах. В частности, на рисунке указано различие в величине «полуширины» – ширины пика на половине высоты FWHM (Full Width at Half Maximum), которая в свою очередь напрямую связана с интегральной шириной максимума интенсивности, характеризующей через формулу Дебая-Шерера размер ОКР, а значит и косвенно средний размер кристаллитов. Сравнение результатов экспериментов с разными условиями показывает, что величина ОКР *β-SiC* увеличивается от ~30 до ~100 нм при росте температуры газообразной среды. При этом изменение температуры влияет и на фазовый состав продуктов синтеза, а именно на содержание в продукте фазы карбида кремния, увеличение которого говорит о вкладе роста температуры среды КР в увеличение времени, когда сохраняются высокие энергетические параметры в головном скачке уплотнения плазменной струи, необходимые для протекания синтеза *SiC*.

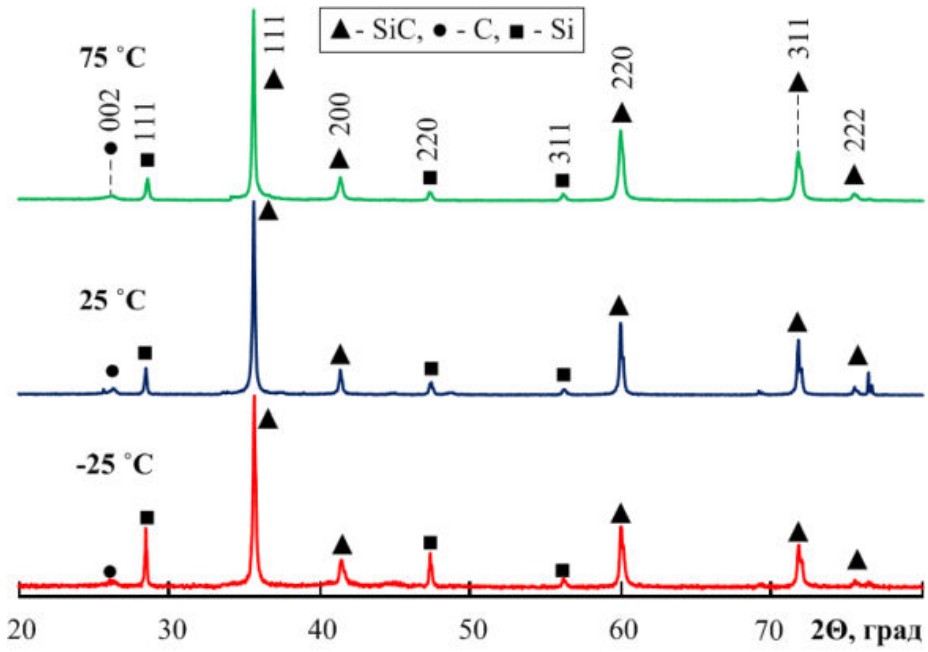


Рисунок 4.5.1 – XRD-картины продуктов

Важной особенностью порошков *SiC*, синтезированных при пониженной температуре t_0 = -25 ˚*C*, является не только заметное уменьшение размеров монокристаллов, но и ощутимое повышение внутренних микроискажений кристаллической решетки частиц *SiC* $\Delta d/d \approx 0{,}8 \cdot 10^{-3}$ в сравнении с их практически одинаковым значением $\Delta d/d \approx 0{,}3 \cdot 10^{-3}$ для порошков, синтезированных при комнатной и повышенной температуре. Об этом свидетельствует и существенное уменьшение расчетного значения параметра решетки *a* = 4,3566 Å относительно значений для условий комнатной и повышенной температуры, а также относительно *a* = 4,3589 Å наиболее близкой к ним структурной модели *β-SiC*.

Таблица 4.5.2 – Результаты РСА продуктов

№	t_0, ˚C	Фазовый состав; ОКР				$d_{ср}$, нм	$d_{ср(95)}$, нм	$L_{(95)}$, нм	$d_{пк}$, нм	$\omega_{пк}$, нм	d_{max}, нм
			SiC	*Si*	C						
1	-25	*ω*, %	77,0	11,8	11,2	65	64	30-130	60	22,0	250
		ОКР, нм	33	44	15						
2	25	*ω*, %	81,9	8,2	9,8	90	87	40-180	70	19,9	340
		ОКР, нм	71	68	17						
3	75	*ω*, %	91,2	3,8	5,0	98	90,5	40-220	80	20,1	430
		ОКР, нм	96	86	19						

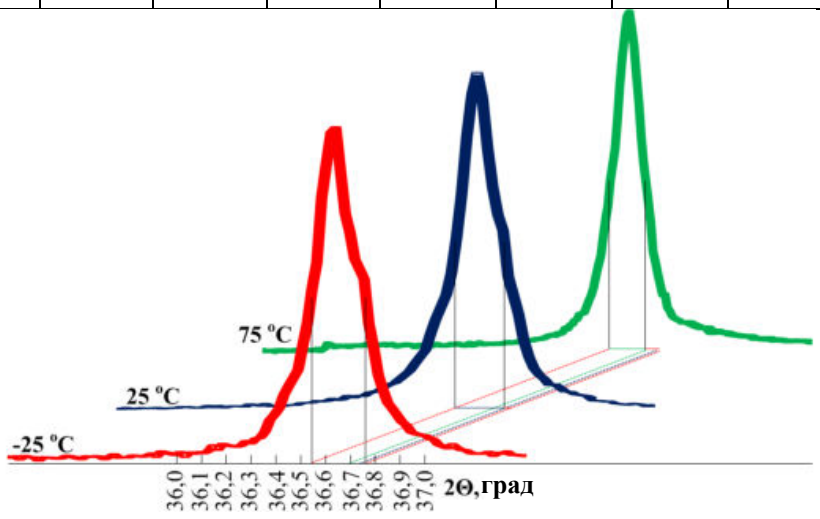


Рисунок 4.5.2 – Изображение максимума интенсивности (111) *SiC* XRD-картин продуктов, полученных при различных температурах КР

На рисунках 4.5.3,а,б,в показаны светлопольные ТЕМ-снимки продуктов, полученных при температуре атмосферы КР *t* = -25, 25 и 75 ˚*C* соответственно. Продукты в основном включают в себя частицы в виде уплощенные призмы с

треугольным основанием, которые ранее неоднократно идентифицировались как *β-SiC*. Их ширина составляет до 250 нм, толщина до 80 нм.

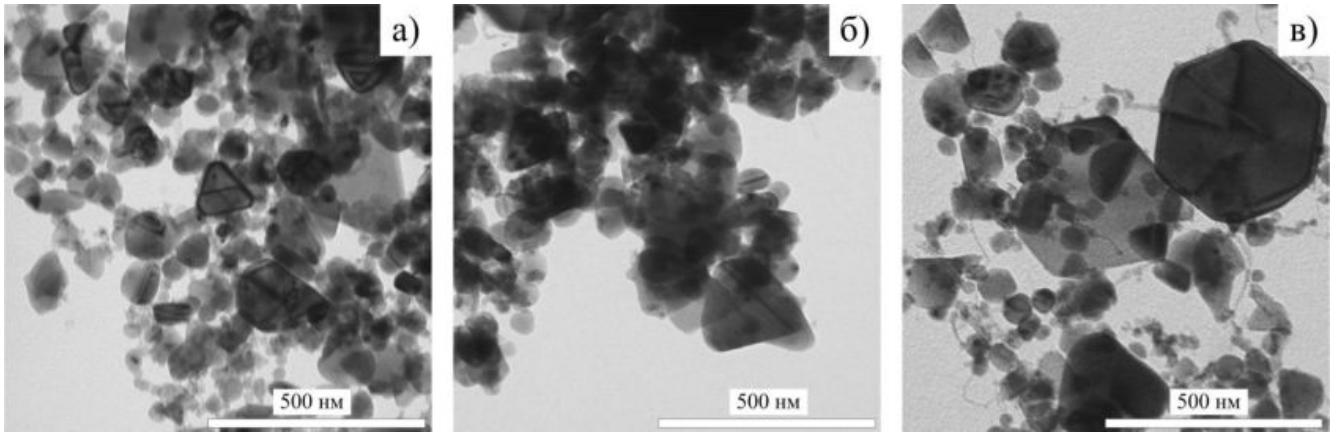


Рисунок 4.5.3 – Светлопольные ТЕМ-снимки для продуктов, полученных при температуре: а) t_0 = -25 ˚*C*, б) t_0 = 25 ˚*C*, в) t_0 = 75 ˚*C*

При сравнении ТЕМ-снимков образцов, полученных при разных температурах (рисунки 4.5.4,а,б,в), можно заметить, что продукты имеют сходный морфологический состав, однако частицы, полученные при t_0 = 75 ˚*C*, имеют более четкую кристаллическую огранку и в основном более правильную форму, соответствующую пространственной группе *SiC*. Высоконапряженное состояние кристаллической структуры частиц *SiC*, полученных при t_0 = -25 ˚*C*, иллюстрирует сравнение светлопольных и темнопольных ТЕМ-снимков (рисунок 4.5.4), полученных в свете рефлексов (220) и (111).

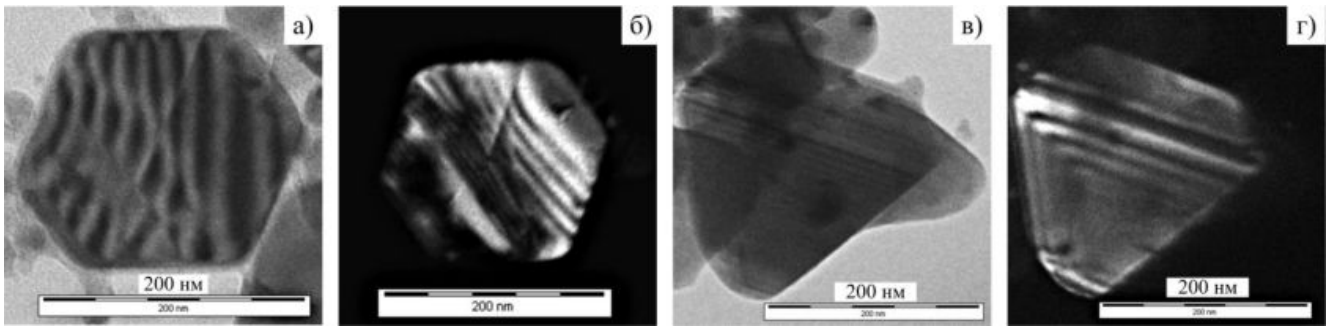


Рисунок 4.5.4 – ТЕМ-снимки продуктов, полученных при разных температурах КР: а, б – при *t* = -25 ˚*C*, в, г – *t* = 25 ˚*C*

Для условий синтеза при t_0 = -25 ˚*C* экстинкционные контуры в телах кристаллитов имеют искаженные очертания в отличие от практически идеальных геометрических очертаний контуров в таких частицах, полученных в условиях

повышенных температур. При этом размер частиц продукта с увеличением температуры увеличивается, появляются крупные частицы до 400-500 нм.

Статистическая обработка данных ТЕМ позволила построить в сравнении распределения частиц по размерам продуктов, полученных при различных температурах (рисунок 4.5.5), выборка составляла не менее 1000 объектов. По гистограмме распределения частиц в случае с пониженной температурой заметно существенное сужение распределения и бóльшая величина максимума, т. е. большинство частиц находятся в очень узком диапазоне относительно значения максимума гистограммы $d_{пк}$ = 60 нм.

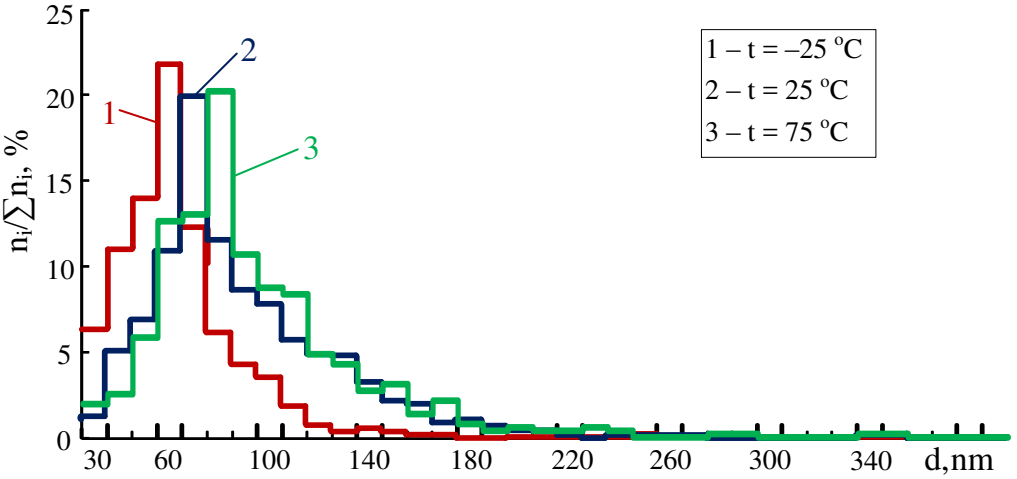


Рисунок 4.5.5 – Гистограммы распределения частиц продуктов по размерам

При этом при снижении температуры распределение частиц сместилось в сторону уменьшения среднего размера $d_{пк}$ = 65 нм относительно гистограмм продуктов с более высокой температурой ($d_{ср}$ = 90 нм при t = 25 ˚C, $d_{ср}$ = 98 нм при t = 75 ˚C), что можно связать с условиями закалки синтезируемого продукта: в головном скачке уплотнения плазменного потока, истекающего из графитового ствола ускорителя, из жидкой фазы синтезируется карбид кремния, после чего он распыляется в охлажденное пространство КР, а также на ее охлажденную поверхность, что приводит к более быстрой остановке процесса кристаллизации и формирования порошкообразного продукта, следовательно, меньшему среднему размеру частиц продукта синтеза. Соответственно, для случая с увеличением температуры атмосферы КР характерен обратный процесс: вследствие увеличения температуры окружающей среды происходит дополнительный подвод энергии в

процессе кристаллизации и формирования продукта, в результате чего время этого процесса увеличивается, а средний $d_{ср}$ и максимальный d_{max} размеры частиц возрастают, увеличивается ширина распределения 95 % частиц $L_{(95)}$. Доля частиц на максимуме распределения ($\omega_{пк}$) при этом остается практически постоянной в каждом продукте. Для визуализации выявленных в работе зависимостей построены графики (рисунок 4.5.6).

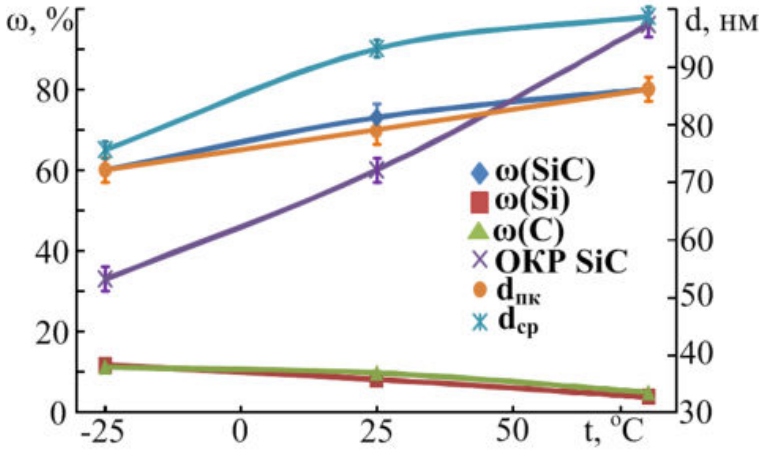


Рисунок 4.5.6 – Зависимости содержания фаз карбида кремния $\omega(SiC)$, кремния $\omega(Si)$ и углерода $\omega(C)$ в продуктах синтеза, ОКР SiC, пикового ($d_{пк}$) и среднего ($d_{ср}$) размеров частиц от температуры атмосферы КР t_0

С целью определения полупроводниковых характеристик продукта ПДС были проведены оптические исследования образцов методом спектроскопии диффузного отражения. В частности оценена ширина запрещенной зоны, которая наиболее полно характеризует полупроводниковые свойства порошкообразных образцов. Выбор оптических исследований, в частности исследований спектров отражения, определяется тем, что оптические свойства в широком интервале длин волн тесно связаны с особенностями зонной структуры, концентрацией носителей заряда и примесей, характером процессов рассеяния носителей заряда и потому напрямую отражают протекающие физические процессы в полупроводнике [150]. Кроме того, этот метод не предъявляет особых требований к форме и размерам образца и обеспечивает достаточно высокую точность измерений [151].

При проведении оптических исследований использовался спектрофотометр Cary 100 Scan. Зависимости коэффициента диффузного отражения R (%) от длины волны λ получены при комнатной температуре в интервале 200-800 нм и

изображены на рисунке 4.5.7, где $R = I/I_0 = R_{\infty обр}/R_{\infty ст}$ (I_0 – интенсивность падающего на образец света, I – интенсивность отраженного от образца света; R_∞ – относительное диффузное отражение бесконечно толстого, непрозрачного слоя, что имеет место для мелких порошков практически при толщине в несколько миллиметров; $R_{\infty обр}$ – диффузное отражение образца; $R_{\infty ст}$ – диффузное отражение стандарта), иначе называемые спектрами отражения. Таким образом, экспериментально снятая зависимость $R(\lambda)$ отражает долю отраженного от поверхности нанокристаллов порошка света. Исследования проведены для порошкообразных материалов ПДС, полученных при температуре КР -25 ˚С и 75 ˚С, в связи с наиболее значительным отличием гранулометрического состава и морфологии синтезируемых частиц данных образцов. В качестве стандарта измерения использовался порошок MgO (5 % изучаемого образца + 95 % MgO).

Судя по полученным спектрам, наибольшее отражение в обоих случаях наблюдается в области видимого излучения. При этом край оптического поглощения в случае продукта, полученного при наибольшей температуре КР, смещен от ультрафиолетовой к видимой области.

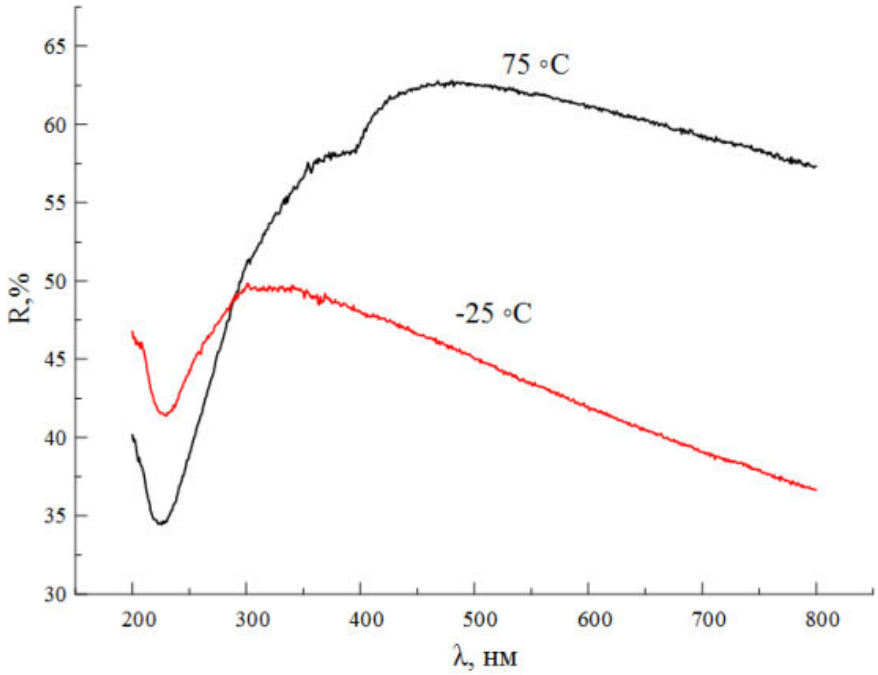


Рисунок 4.5.7 – Спектры диффузного отражения продуктов ПДС

Определение ширины запрещенной зоны было произведено по краю основной полосы оптического поглощения. Для этого полученные спектры

отражения преобразованы посредством классической функции Гуревича-Кубелки-Мунка [152, 153] F(R), которая численно равна величине коэффициента поглощения α (о.е.):

$$F(R) = \alpha = \frac{(1-R_{\infty обр})^2}{2R_{\infty обр}}.$$

Непосредственный расчет ширины запрещенной зоны производился по графической кривой произведения функции Гуревича-Кубелки-Мунка и энергии потока $E = hv$, т.е. функции $[F(R)\cdot hv]^{1/2} = f(hv)$, в силу того, что карбид кремния является непрямозонным полупроводником и потому в случае непрямых переходов коэффициент поглощения фотона с поглощением фонона пропорционален $(hv-E_g+E_{ph})^2$, где E_{ph} — энергия фонона, E_g – ширина запрещенной зоны [154, 155]. Кривые $[F(R)\cdot hv]^{1/2}$ для синтезированных порошков приведены на рисунке 4.5.8. Самый длинный линейный участок края полосы поглощения экстраполировался на ось абсцисс, и точка пересечения касательной с осью соответствовала ширине запрещенной зоны. При энергии фотона $hv>E_g$ наблюдается сильное поглощение, обусловленное переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для фотонов с энергиями $hv<E_g$ такое поглощение отсутствует.

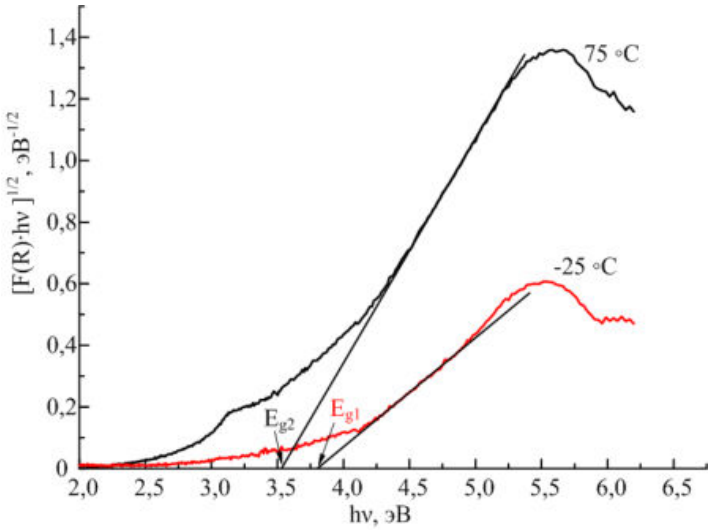


Рисунок 4.5.8 – Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона в полупроводниках с непрямыми переходами

В результате рассчитаны значения ширины запрещенной зоны для *SiC*, полученного при температуре КР -25 ˚С, E_{g1} = 3,81 эВ и для *SiC*, полученного при

температуре КР 75 ˚С, E_{g2} = 3,52 эВ. Различие в величине E_g напрямую связано со средним размером частиц продукта: уменьшение среднего размера частиц от d_{cp2} = 98 нм в случае температуры КР 75 ˚С до d_{cp1} = 65 нм в случае температуры КР -25 ˚С приводит к увеличению ширины запрещенной зоны от E_{g2} = 3,52 эВ до E_{g1} = 3,81 эВ, что находит свое отражение и подтверждение в литературных данных для структур разного фазового состава [156, 157, 158]. Кроме того, увеличение ширины запрещенной зоны может быть связано с ростом дефектности структуры в случае использования охлажденной КР и создания более динамичных условий кристаллизации и закалки частиц продукта, что объясняется эффектом Бурштейна – Мосса [159].

По результатам экспериментальных данных по исследованию оптических свойств синтезированных материалов видно, что ПДС позволяет получать продукт с существенно отличающимися полупроводниковыми характеристиками. Увеличение ширины запрещенной зоны с помощью использования более дисперсного продукта дает возможность расширения рабочих температур полупроводниковых устройств на базе синтезированного материала, а также создания на его основе устройств наноэлектроники с улучшенными эксплуатационными свойствами: нано- и микро-электромеханических систем, наносенсоров, нано- и микрорезонаторов [160, 161].

По совокупности экспериментальных результатов, приведенных в данном разделе, за счет изменения температуры газообразной атмосферы КР возможно образование продукта ПДС с содержанием *SiC* до 90 % массы, при этом размеры и содержание частиц *SiC* растут при увеличении температуры атмосферы КР. Эта зависимость объясняется тем, что при увеличении температуры окружающей среды происходит дополнительный подвод энергии в процессе формирования и кристаллизации частиц продукта, в результате чего время процесса кристаллизации увеличивается, что прямо влияет на рост среднего размера частиц продукта. Кроме этого, продукты, получаемые при разной температуре КР, способны проявлять значительно отличающиеся полупроводниковые свойства.

5. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Настоящая глава посвящена использованию порошкообразного продукта плазмодинамического синтеза для создания на его основе объемного керамического материала. Разнообразные выдающиеся механические, теплофизические и радиационные свойства карбида кремния указаны в главе 1. Наличие у *SiC* таких характеристик дает возможность использования полученного объемного продукта для разнообразных приложений в сфере абразивного и архиострого инструмента, химически, механически и износостойких керамических изделий для применения в аэрокосмической, машиностроительной и атомной отраслях. С другой стороны, важность получения керамического материала обуславливается тем, что единственной возможностью оценить теплофизические характеристики продукта ПДС, которые позволяют судить об уровне мощности электротехнических изделий на его основе, является их измерение на примере объемного материала.

Однако исследование и использование свойств объемного *SiC* может быть затруднено сложностями при получении керамических образцов. Так, процесс уплотнения *SiC* очень сложно осуществляется из-за сильной ковалентной связи, которая является препятствием для диффузии вакансий и приводит к очень медленной самодиффузии (соответственно, низкому коэффициенту самодиффузии) [162]. Из-за этого твердофазное уплотнение, контролируемое диффузией, для *SiC* неосуществимо. Во время спекания карбида кремния предпочтительнее происходит процесс укрупнения, а не уплотнения, что также представляет собой трудность для полного уплотнения материала. Преимущество процесса укрупнения связано с тем, что *SiC* имеет относительно высокое давление паров. Меньшие зерна с их небольшими радиусами кривизны имеют

тенденцию «испаряться» и «конденсироваться» на более крупных частицах, что приводит к укрупнению микроструктуры без устранения поры. Это делает процесс спекания и механизм уплотнения ковалентных материалов наподобие карбида кремния отличным от ионных или металлических [163].

Уплотнение *SiC*, таким образом, требует приложения высоких температуры и давления [164]. Так, карбидокремниевая керамика с плотностью 99,5 % может быть получена методом горячего прессования при 2500 ˚С и 50 кбар [165]. Однако применение высоких температур вызывает чрезвычайный рост зерна вследствие более интенсивных процессов диффузии и миграции [163]. Явление роста зерна крайне нежелательно, поскольку не позволяет сохранить наноструктуру, кроме того, известно, что твердость и вязкость разрушения уменьшаются с увеличением размера зерна (вплоть до 10 нм) из-за эффектов Холла-Петча [166 167]. Добиться получения высокоплотной (хотя бы до значения относительной плотности 80 %) карбидокремниевой керамики при низких температурах спекания (до 1800 ˚С) без применения особых средств невозможно. Кроме того, для сохранения структуры β карбида кремния необходимо применять относительно низкие температуры спекания вследствие фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ фаз карбида кремния при температурах $T > 1800$ ˚С [168]. Возможность перехода фазы β карбида кремния в α-фазу увеличивается на когерентных и некогерентных границах двойниковых структур и вблизи дефектов укладки [164]. Как показано в предыдущих разделах, получаемые в ПДС частицы карбида кремния характеризуются наличием таких дефектов укладки (SF), что может привести к $\alpha \rightarrow \beta$ переходу при спеканиях с высокой температурой. Таким образом, требуется провести поиск дополнительных средств для спекания карбида кремния и получения на его основе высокоплотной керамики. Наиболее перспективным путем для получения наноструктурированной керамики является метод искрового плазменного спекания, суть и достоинства которого приведены в разделе 2.4.

В рамках решения задачи получения высокоплотной и мелкозернистой керамики проведен цикл экспериментальных работ по спеканию порошкообразного продукта системы *Si-C*. В первом цикле экспериментов

процесс спекания осуществлялся без использования спекающих добавок. Во-первых, была проведена серия экспериментов (серия 1) по получению керамических материалов из коммерческого карбида кремния ($SiC_{ком}$). Для этой цели использовался микрошлифпорошок из карбида кремния *F*1200 (размер зерна 3 мкм). Этот порошок подвергался измельчению в шаровой мельнице в течение 6 часов при использовании шаров и формы из нитрида кремния. В состав продукта входит преимущественно α-фаза карбида кремния (>98 %). Использование α-фазы карбида кремния является допустимым, поскольку процессы спекания в случае использования в качестве исходного материала разных политипных модификаций мало отличаются до температур ~1800 ˚С [152].

Следующая серия экспериментов (серия 2) касалась получения керамического материала из продукта ПДС. Для этой цели использовались порошкообразные продукты с наибольшим содержанием *SiC* (>93 %) со средним размером частиц ~70 нм. На рисунке 5.1 приведены микроснимки исходных порошков для спекания керамических образцов: измельченный коммерческий порошок *SiC* (а) и продукт плазмодинамического синтеза (б). Кроме того, осуществлялась серия экспериментов по получению керамических образцов из коммерческого карбида кремния с добавлением 5 % продукта ПДС. Предполагалось, что такой путь может обеспечить заполнение пор между микронными зернами мелкодисперсной фракцией и, как следствие, более полное уплотнение материала.

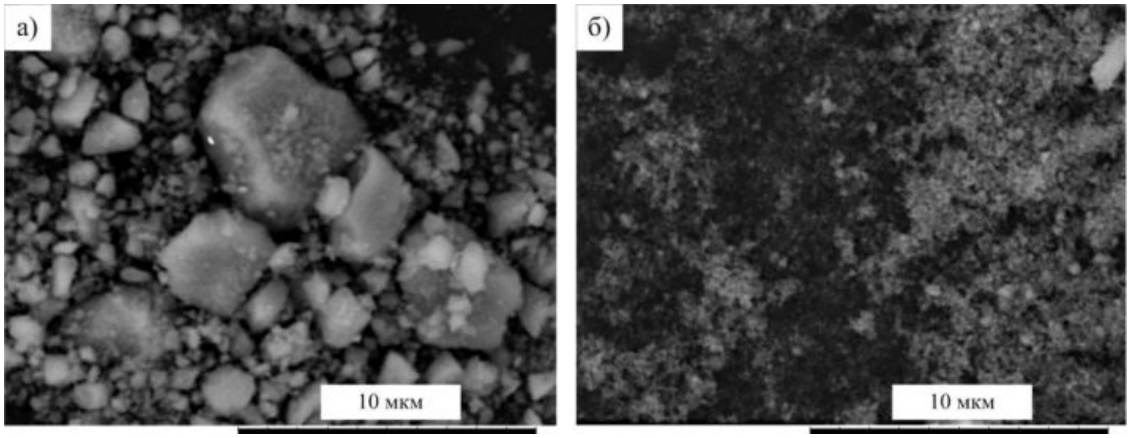


Рисунок 5.1 – Микроснимки исходных порошков: измельченный коммерческий порошок *SiC* (а) и продукт плазмодинамического синтеза (б)

Для осуществления спекания выбран следующий режим: температура спекания T = 1800 ˚С, выдержка температуры Δt = 10 мин, скорость нагрева $\Delta T/\Delta t$ = 100 ˚С/мин, давление p = 60 МПа. Данный режим выбран, исходя из литературных данных и задачи ограничения роста зерна. В таблице 5.1 приведены параметры режима спекания и характеристики конечного объемного продукта. Значения относительной плотности рассчитаны исходя из разных значений теоретической плотности для разных политипических модификаций SiC: $\rho_{теор}(\alpha\text{-}SiC)$ = 3,210 г/см^3, $\rho_{теор}(\beta\text{-}SiC)$ = 3,166 г/см^3. Зависимости температуры, давления и плотности от времени приведены на рисунке 5.2 (пример для серии экспериментов 1). Как видно из графиков, продукт спекался в течении 15-20 мин, что является преимуществом по сравнению с часами или даже днями при обычном спекании. Судя по кривой плотности, процесс уплотнения происходил слабо. В итоге достигнуто значение плотности 70 % от $\rho_{теор}$.

Таблица 5.1 – Параметры первого цикла экспериментов

№	Прекурсоры	Параметры спекания				ρ, г/см^3	ρ, % теор.	$H_{ср}$, ГПа
		T, ˚С	p, МПа	$\Delta T/\Delta t$, K/мин	$t_{выд}$, мин			
1	$SiC_{ком}$	1800	60	100	10	2,250	70,0	1,40±0,5
2	$SiC_{ком}$:$SiC_{плазм}$= 0,95:0,05					2,330	73,1	2,20±0,6
3	$SiC_{плазм}$					2,635	82,4	5,71±0,3

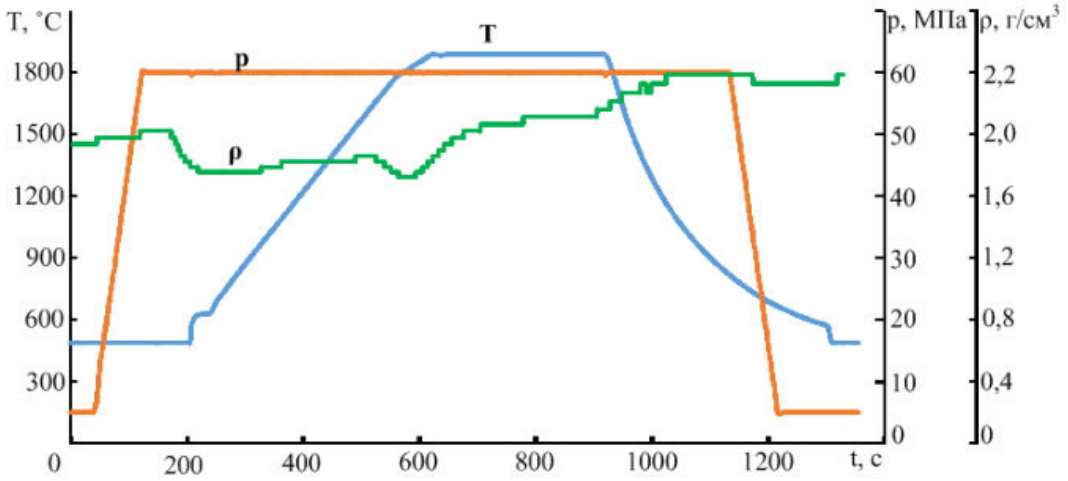


Рисунок 5.2 – Режим спекания: T – температура спекания, p – давление

На рисунке 5.3 для сравнения приведены XRD-картины полученных керамических образцов, по которым видно, что в процессе спекания фазовых переходов не происходило. Сравнение данных экспериментов, приведенных в

таблице 5.1, показывает, что использование только $SiC_{плазм}$ даже при относительно низкой температуре спекания T_{SPS} = 1800 ˚C обеспечивает получение более плотной керамики с более высокой микротвердостью $H_{ср}$ = 5,71±0,3 ГПа, по сравнению с характеристиками керамики из $SiC_{ком}$.

На рисунках 5.4 приведены микроснимки шлифов поверхности образцов. Из сравнения SEM-снимков на рисунках 5.4 а и б видно, что керамический материал из синтезированного *β-SiC* отличается более мелкозернистой микроструктурой и наличием значительно меньших по размерам пор. Повышение T_{SPS} конечно дает повышение механических характеристик, но приводит к существенному росту размеров зерен микроструктуры, снижая преимущество использования ультрадисперсного сырья. Полученного результата недостаточно, что демонстрируется относительно низкими величинами твердости (1,4 – 5,7 ГПа). Результаты экспериментов подтвердили известную возможность повышения характеристик керамики из низкодисперсного сырья, в частности коммерческого *SiC*, путем введения небольшого количества (около 5 %) ультрадисперсного порошка ПДС, который при хорошем перемешивании заполняет пространство между крупными микронными частицами и обеспечивает снижение пористости керамики (п. 2, таблица 5.1).

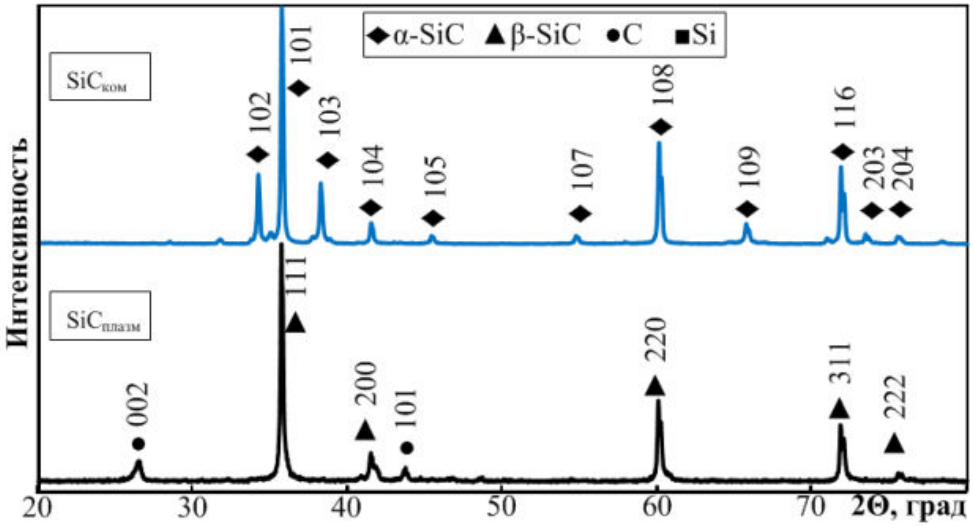


Рисунок 5.3 – XRD керамических образцов, полученных на основе $SiC_{ком}$, $SiC_{плазм}$, $SiC_{ком}$+*Al*(4 %)+*B*(2 %)+*C*(2 %), $SiC_{плазм}$+*Al*(4 %)+*B*(2 %)+*C*(2 %); $SiC_{ком}$ – коммерческий порошок *α-SiC*, $SiC_{плазм}$ – *β-SiC* ПДС

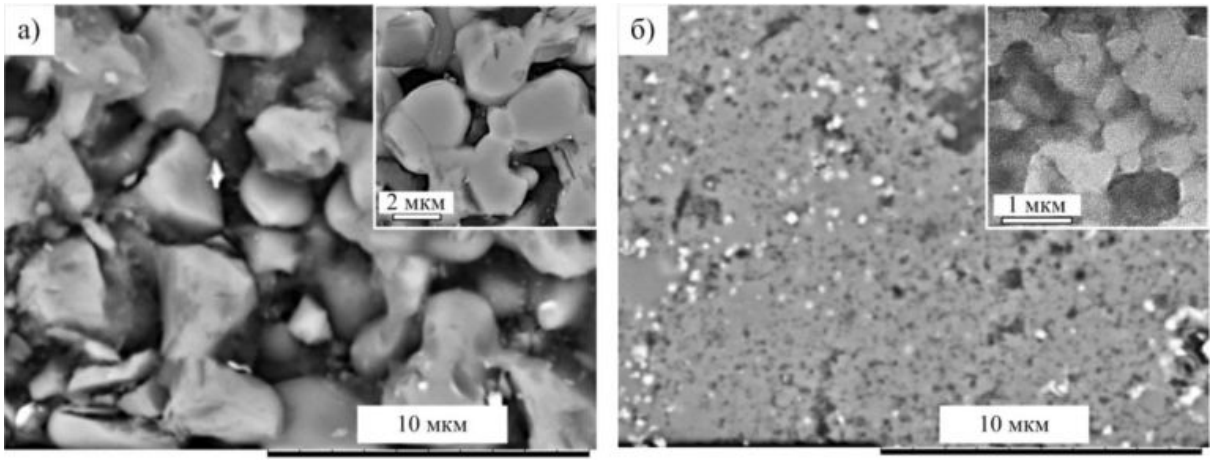


Рисунок 5.4 – Микроснимки шлифов поверхности керамических образцов, полученных из коммерческого материала (а) и продукта ПДС (б)

Как видно из приведенных выше результатов, применение искрового плазменного спекания само по себе не может избавить процесс спекания карбидокремниевой керамики сложностей, связанных с компактированием продукта. Задача получения высокоплотного объемного материала в таком случае представляется нетривиальной. Наиболее успешным представляется путь введения в состав исходного продукта дополнительных спекающих добавок. Среди таких добавок выделяются безоксидные и оксидные вещества. Первая группа веществ включает в себя, прежде всего, бор [169], а также смеси с его включением *B-C* [170, 171], *Al-B-C* [172] и др. Включение бора даже в количестве 0,5-1,0 мас. % способствует снижению поверхностной энергии и энергии активации процесса атомной диффузии частиц карбида кремния, таким образом, материал способен спекаться без участия жидкой фазы [170, 173]. Эффективность введения бора повышается в присутствии углерода, поскольку в таком случае образуется и жидкая фаза, вызывающая усиленную диффузию [163]. Но и использование только *B* и *C* будет не до конца эффективным для такого активированного процесса спекания. В этом случае алюминий будет являться наиболее оптимальной добавкой для спекания *SiC* [174]. Добавление алюминия также способствует повышению величины вязкости разрушения [175].

Добавление оксидных веществ также способствует более успешному протеканию процессов спекания. Оксидные добавки в процессе жидкофазного спекания переходят в оксидный расплав (часто эвтектического состава), который

смачивает поверхность частиц карбида кремния и, таким образом, обеспечивает эффективность уплотнения [176]. Выбор оксидных добавок чрезвычайно широк, но более используемыми являются Al_2O_3 и Y_2O_3, а также их смесь [177].

Применение различных спекающих добавок важно не только для осуществления процесса спекания, но и для использования материала: в частности, механические свойства (твердость, прочность на изгиб, модуль Юнга и др.) для образцов с применением спекающих добавок, как правило, выше, чем без их использования. Такое поведение объясняется характерной разницей в прочности сцепления зерен из-за присутствия спекающих добавок [163].

В соответствии с литературными данными был осуществлен подбор спекающих добавок. Во втором цикле экспериментов для спекания карбидокремниевой керамики использовались добавки безоксидного и оксидного типа: соответственно Al(4 %)+B(2 %)+C(2 %) и Al_2O_3(5,7 %)+Y_2O_3(4,3 %). В таблице 5.2 приведены результаты второго цикла экспериментов. Серии экспериментов 4 и 5 проводились с целью выявления наиболее оптимальной спекающей добавки. Для этого использовался $SiC_{ком}$. Наиболее существенный эффект повышения физико-механических характеристик SiC-керамики достигается за счет введения в исходную шихту высокодисперсных легирующих добавок Al(4 %)+B(2 %)+C(2 %) (п.п. 4 таблицы 5.2). Керамика, получаемая при использовании данной безоксидной добавки, демонстрировала более высокие механические свойства, чем при использовании наиболее распространенной оксидной добавки Al_2O_3(5,7 %)+Y_2O_3(4,3 %) (п.п. 5 таблицы 5.2).

Таблица 5.2 – Параметры второго цикла экспериментов

№	Прекурсоры	Спекающая добавка, %	Параметры спекания				ρ, г/см^3	ρ, % теор.	$H_{ср}$, ГПа
			T, °С	p, МПа	$\Delta T/\Delta t$, К/мин	$t_{выд}$, мин			
4	$SiC_{ком}$	Al(4 %)+B(2 %)+ C(2 %)	1800	60	100	10	3,03	94,6	22,8±0,3
5	$SiC_{ком}$	Al_2O_3 (5,7 %)+ +Y_2O_3(4,3 %)					2,99	92,3	11,5±0,3
6	$SiC_{ком}$:$SiC_{плазм}$ = 0,80:0,20	Al(4 %)+B(2 %)+ C(2 %)					3,06	95,0	23,4±0,3
7	$SiC_{плазм}$**	Al(4 %)+B(2 %)+ C(2 %)					3,12	98,5	25,9±0,3

При спекании добавки *Al-B-C*, предположительно, обеспечивают появление жидкой фазы в межзеренных зазорах, образование межзеренных граничных слоев и консолидацию зерен *SiC*, подавляя процесс термической рекристаллизации во всех рассматриваемых случаях. Смесь *Al-B-C* использовалась для получения керамики на основе продукта ПДС (серия 7). На рисунке 5.5 приведены в сравнении рентгеновские дифрактограммы керамических образцов, полученных при использовании добавки *Al-B-C* и показывающие отсутствие фазовых переходов. Кроме того, осуществлена серия экспериментов по спеканию коммерческого карбида кремния с добавлением 20 % порошка ПДС (образец 6).

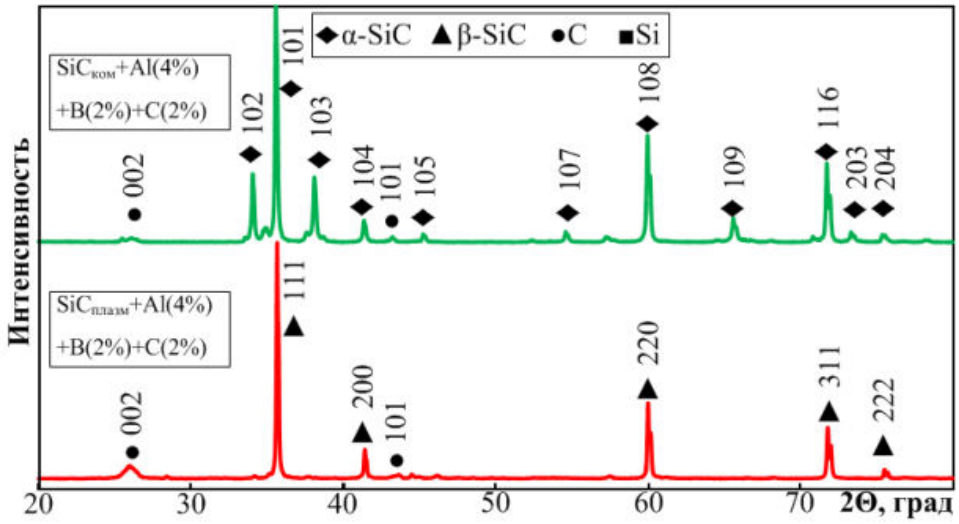


Рисунок 5.5 – XRD керамических образцов, полученных на основе $SiC_{ком}$+*Al*(4 %)+*B*(2 %)+*C*(2 %), $SiC_{плазм}$+*Al*(4 %)+*B*(2 %)+*C*(2 %);
$SiC_{ком}$ – коммерческий порошок *α-SiC*, $SiC_{плазм}$ – *β-SiC* ПДС

На SEM-снимках шлифов этих образцов на рисунке 5.6,в и г видно образование низкопористой и более плотной микроструктуры керамики как в случае использования нанодисперсного коммерческого *SiC*, так и в случае применения синтезированного *SiC* кубической сингонии. В обоих случаях размеры зерен структуры керамики сопоставимы с размерами частиц исходных порошков.

Поэтому можно утверждать, что наиболее высокие характеристики, указанные в п. 7 таблицы 5.2 обусловлены в основном сохранением субмикронной структуры керамики. Вклад фактора субмикронной структуры увеличивается при учете того, что физико-механические свойства *SiC*

гексагональной сингонии, по некоторым данным, могут превосходить свойства кубического карбида кремния. Промежуточный результат по механическим свойствам зафиксирован при использовании смеси коммерческого порошка и продукта ПДС (ρ = 95 %, H = 23,4 ГПа). По совокупности представленных данных построена зависимость значения твердости образцов от плотности, которая хорошо описывается линией тренда (рисунок 5.7). Наиболее высокие плотность и твердость достигнуты при использовании порошка ПДС как исходного материала для спекания. Улучшения характеристик керамики возможно достичь при добавлении в крупнозернистый исходный материал доли продукта ПДС.

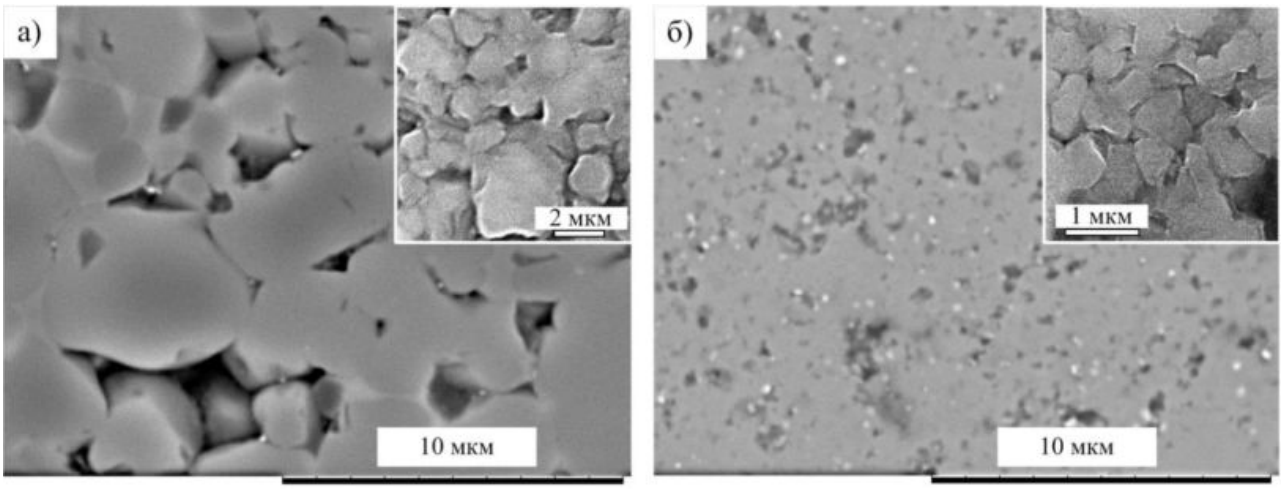


Рисунок 5.6 – Микроструктура образцов, полученных из коммерческого материала (а) и продукта ПДС (б) при использовании спекающей добавки *Al-B-C*

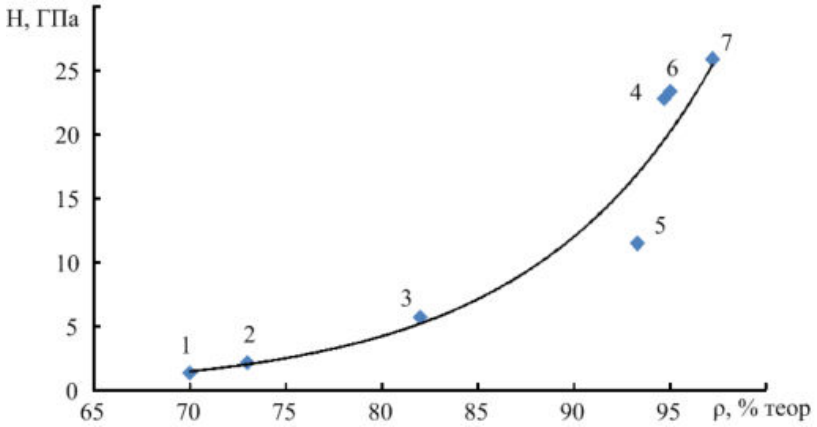


Рисунок 5.7 – Зависимость твердости керамических образцов от плотности (нумерация серий экспериментов по таблицам 5.1 и 5.2)

В заключение проведено исследование теплопроводности полученных керамических образцов методом лазерной вспышки на анализаторе DLF 1200

(TA Instruments). На рисунке 5.8 изображены значения коэффициента теплопроводности керамических материалов в температурном ходе в диапазоне до 800 ˚С. Для сравнения приведены зависимости для образцов, полученных при использовании разного рода спекающих добавок – безоксидных *Al-B-C* и оксидных Al_2O_3-Y_2O_3.

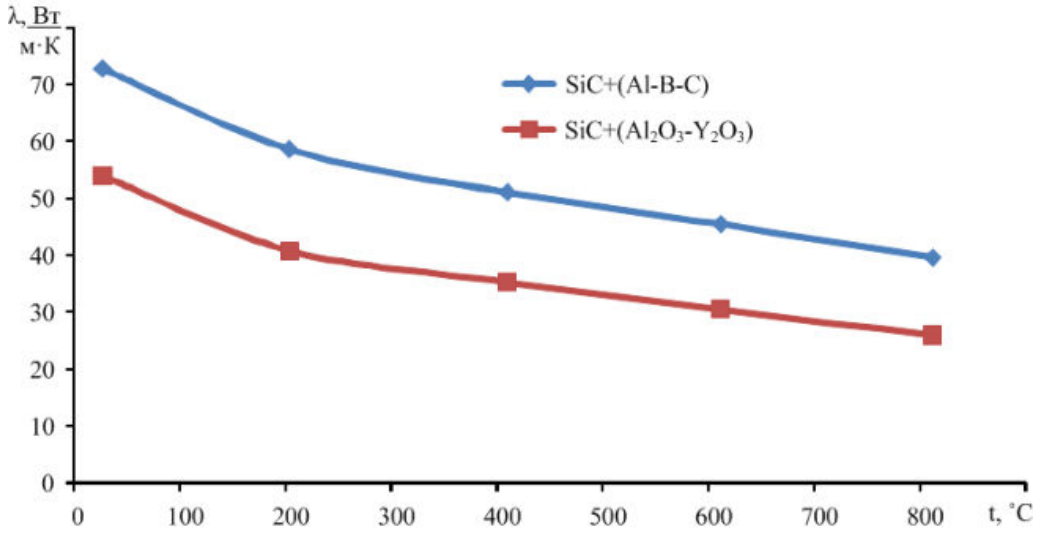


Рисунок 5.8 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности полученных керамических материалов с разными спекающими добавками

По приведенным графикам, очевидно, что использование безоксидных спекающих добавок позволяет значительно повысить коэффициент теплопроводности во всем интервале исследуемых температур. В частности, при температуре 27 ˚С зафиксированы значения λ = 73 Вт/м·К для образца с добавкой *Al-B-C* и λ = 54 Вт/м·К для образца с добавкой Al_2O_3-Y_2O_3. Полученные значения соответствуют известным литературным данным. *SiC* имеет очень высокий теоретический коэффициент теплопроводности $\lambda_{теор}$ = 490 Вт/м·К, однако экспериментально определяемая теплопроводность поликристаллической *SiC*-керамики существенно ниже, чем у монокристаллов карбида кремния (30-270 Вт/м·К) [178, 179]. Уменьшение теплопроводности в случае экспериментальных результатов относительно теоретических величин обусловлено повышенным рассеянием фононов в поликристаллической керамике [180]. На рассеяние фононов в поликристаллической керамике влияют внутренние свойства зерен, дефекты и наличие зернограничных фаз [181, 182]. Последнее

обстоятельство объясняет различия в коэффициенте теплопроводности полученной керамики, поскольку указанные виды добавок формируют межзеренные границы разных теплофизических свойств.

Полученные значения коэффициента теплопроводности также показывают возможность использования синтезируемого материала для создания на его основе полупроводниковых устройств с высоким уровнем пропускаемой мощности и силовой полупроводниковой техники при обеспечении требуемого уровня теплоотвода [183].

По результатам цикла экспериментальных работ по компактированию материала на основе карбида кремния удалось выявить оптимальные условия для получения керамических образцов с высокими механическими и теплофизическими свойствами. Наиболее выдающиеся свойства демонстрирует керамика с добавлением спекающих добавок состава *Al-B-C*. Использование нанодисперсного продукта при компактировании позволяет существенно улучшить конечные свойства образцов. Получаемые керамические образцы могут применяться для создания износостойких, химически и жаростойких деталей, используемых в экстремальных условиях эксплуатации, для создания электротехнических устройств, функционирующих в экстремальных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с исходными целью и задачами в настоящем исследовании проведен цикл экспериментальных работ по синтезу ультрадисперсного карбида кремния в гиперскоростной струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы. В рамках проведенных исследований получены следующие результаты:

1) Показана возможность синтеза ультрадисперсного карбида кремния *β-SiC* с монокристаллическим строением частиц методом ПДС на основе импульсного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами. Синтезированные частицы могут использоваться для создания на их основе устройств наноэлектроники с улучшенными эксплуатационными свойствами: нано- и микроэлектромеханических систем, наносенсоров, нано- и микрорезонаторов.

2) Проведено исследование влияния условий инициирования дугового разряда в ускорительном канале на процесс и продукт ПДС. Наиболее оптимальным способом инициирования плазменной струи является использование графитизации.

3) Получена экспериментальная зависимость фазового состава продукта синтеза от начального сопротивления углеродной перемычки. Максимальное содержание карбида кремния достигается при R_0 = 8500 Ом.

4) Определено влияние подведенной энергии на фазовый и гранулометрический состав продукта синтеза при импактной и свободной плазменной струе. Наибольшая доля карбида кремнии достигается при W = 30 кДж при истечении плазменного потока в свободное пространство камеры-реактора.

5) Определено влияние соотношения прекурсоров на фазовый состав продукта синтеза. Оптимальным является массовое соотношение прекурсоров *Si*:*C* – 3,0:1

6) Получены экспериментальные зависимости фазового и гранулометрического состава продукта от условий внешней газообразной среды КР (давления и температуры). Максимальное содержание фазы *β-SiC* достигается при давлении и температуре КР p = 1,5 атм. и t = 75 ˚С соответственно.

7) Показана возможность регулирования полупроводниковых свойств наноразмерных частиц синтезированного карбида кремния за счет изменения дисперсности и дефектности кристаллической структуры. Ширина запрещенной зоны образцов лежит в диапазоне от ~3,5 до ~3,8 эВ.

8) Экспериментально показана возможность компактирования продукта ПДС методом искрового плазменного спекания и получения плотной керамики (ρ = 98,5 %) с высокой твердостью (H = 25,9 ГПа).

9) Определены оптимальные условия получения керамических образцов на основе карбида кремния с высокими физико-механическими характеристиками: давление p = 60 МПа, температура T = 1800 ˚С, скорость нагрева $\Delta T/\Delta t$ = 100 К/мин., время выдержки Δt = 10 мин., использование спекающей добавки *Al*:*B*:*C* в соотношении 4:2:2 %).

10) Показана эффективность использования безоксидных добавок для улучшения теплофизических свойств спеченного *SiC*. Для керамических образцов получены значения коэффициента теплопроводности более 70 Вт/м·К, что упрощает проблему теплоотвода и позволяет повысить мощность электротехнических устройств.

Автор выражает признательность и благодарность своему научному руководителю профессору ОЭЭ ИШЭ ТПУ, д.т.н., с.н.с. **Сивкову Александру Анатольевичу**, а также коллективу научной группы «Лаборатория магнитоплазменных технологий» и в особенности доцентам **Ивашутенко А.С.** и **Рахматуллину И.А.** за оказанную помощь и рекомендации в выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

2. Пат. 2431947 РФ. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Заявлено 30. 04. 2010; Опубл. 20. 10. 2011.

3. Верма А.А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А.А. Верма, П. Кришна. – М.: Мир, 1969. – 273 с.

4. Saddow S.E. Advances in Silicon Carbide. Processing and Applications / S.E. Saddow, A. Agarwal. – Boston: Artech House Inc., 2004. – 228 p.

5. Беленков Е.А. Классификация и структура фаз карбида кремния / Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова, В.А. Грешняков. // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54, вып. 2. – С. 404-410.

6. Cheung R. Silicon Carbide Micro Electromechanical Systems for Harsh Environments. – London: Imperial College Press, 2006. – 181 p.

7. Wesch W. Silicon carbide: synthesis and processing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1996. – V. 116. – P. 305-321.

8. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. – 2009. – № 78 (9). – С. 889-900.

9. Кристаллическая структура полиморфных и политипных модификаций карбида кремния / Агалямова Э.Н. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата физико-математических наук. – 2011, Челябинск.

10. Беленков Е.А. Исследование формирования политипов алмаза и карбида кремния / Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – 2009. – № 24, вып. 5 (162). – С. 13-21.

11. Косолапова Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова и др. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.

12. Hayashi A.J. Self- Diffusion in Silicon Carbide // Journal of the Mineralogical Society of Japan. – 1960. – V. 4. – P. 363-371.

13. Schaffer P.T.B. Comments on Phase Equilibria in the System Boron Carbide - Silicon Carbide by D. R. Secrist / P.T.B. Schaffer, A.L. Hannan // Journal of the American Ceramic Society. – 1964. – V. 47. – P. 594 – 595.

14. Knippenberg W.F. Growth phenomena in silicon carbide // Philips research reports. – 1963. – N. 18. – P. 161-274.

15. Семенов А.В. Низкотемпературное получение пленок карбида кремния различных политипов / А.В. Семенов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 5. – С. 714-718.

16. Беленков Е.А. Исследование формирования политипов алмаза и карбида кремния / Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – 2009. – № 24, вып. 5 (162). – С. 13-21.

17. Snead L. L. Handbook of SiC Properties for Fuel Performance Modeling / L. L. Snead et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 371. – P. 329-337.

18. Yakimovaa R. Progress in 3C-SiC growth and novel applications / R. Yakimovaa et al. // Materials Science Forum. – 2012. – V. 711. – P.3-10.

19. Лебедев А.А. Исследование слоев 3C-SiC, выращенных на подложках 15R-SiC / А.А. Лебедев и др. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 6. – С. 785-788.

20. She X. et al. Review of silicon carbide power devices and their applications // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2017. – V. 64, N. 10. – P. 8193-8205.

21. Harris G.L. Properties of Silicon Carbide. – London: NSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995. – 282 p.

22. Gomes de Mesquita A. H. Refinement of the crystal structure of SiC type 6H // Acta Crystallographica. – 1967. – V. 23. – P. 610-617.

23. Goldberg Yu. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe / Yu. Goldberg, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev. – New York: John Wiley & Sons, 2001 – 216 p.

24. Schaffer P.T.B. Effect of Crystal Orientation on Hardness of Beta Silicon Carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – V. 48. – P. 601-602.

25. Kern E. Thermal properties of β-Silicon Carbide from 20 to 2000 ˚C / E. Kern et al. // Materials Research Bulletin. – 1969. – V. 4. – P. 25-32.

26. Slack G.A. Thermal expansion of some diamondlike crystals / G.A. Slack, S.F. Bartram // Journal of Applied Physics. – 1975. – V. 46. – P. 88-98.

27. Таиров Ю.М. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{IV}$ / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корнцкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – С. 446-472.

28. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

29. Watari K. High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2001. – V. 109. – C. S7-S16.

30. Narushima T. High-Temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride / T. Narushima et al. // Materials Transactions, Japan Institute of Metals. – 1997. – V. 38, No. 10. – P. 821-835.

31. Огнеупоры и их применение. Пер. с яп. / Под ред. Я. Инамуры. - М.: Металлургия, 1984. – 448 с.

32. Примаченко В.В. К 85-летию ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров им. А.С. Бережного» / В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – Том. 12, № 5. – С.68-69.

33. Jacobson N.S. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – V.76, I.1. – P. 3-28.

34. Kriegesmann J. Processing of silicon carbide-based ceramics / V.K. Sarin (Ed.). Comprehensive Hard Materials. Volume 2, Ceramics, Elsevier, Oxford, 2014. – P.89-177.

35. López-Honorato E. TRISO coated fuel particles with enhanced SiC properties / E. López-Honorato et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 392. – P. 219-224.

36. Лебедев А.А. Радиационная стойкость SiC и детекторы жестких излучений на его основе / А.А. Лебедев, А.М. Иванов, Н.Б. Строкан // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Том 38, вып. 2. – С. 129-150.

37. Строкан Н.Б. Радиационная стойкость SiC-детекторов транзисторного и диодного типов при облучении протонами 8 МэВ / Н.Б. Строкан и др.// Физика и техника полупроводников. – 2004. – Том 38, вып. 7. – С. 841-845.

38. Joseph R. O'Connor. Silicon carbide: a high temperature semiconductor. Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston, Macc., Apr. 2-3, 1959 / R. Joseph O'Connor, J. Smiltens. – Symposium Publications Division, Pergamon Press, 1960. – 521 p.

39. Kimoto T., Cooper J.A. Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications. – John Wiley & Sons, 2014. – 400 p.

40. Chaussende D., Ohtani N. Silicon carbide // Single Crystals of Electronic Materials. Growth and Properties. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials / Edited by R. Fornari. – Woodhead Publishing, 2019. – P. 129-179.

41. Полищук А. Полупроводниковые материалы и приборы для жестких условий эксплуатации // Современная электроника. – 2006. – №4. – С. 20-25.

42. Лучинин В. Отечественный карбид кремния / В. Лучинин, Ю. Таиров. // Известия ВУЗов. Электроника. – 2011. – № 6(92). – С 3-26.

43. Weimer A.W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing. – Springer, 1997. – 115 p.

44. Acheson, G. (1893) U.S. Patent 492 767 «Production of artificial crystalline carbonaceous material».

45. Moissan H.C.R. Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo // Comptes Rendus Mathematique Academie des Sciences, Paris. – 1904. – V. 139. – P. 773-780.

46. Henry H.C. (1906) U.S. Patent 837 616 «Wireless telegraph system».

47. Round H.J. A Note on Carborundum // Electrical World. – 1907. – V. 19 – P. 309.

48. Лосев О.В. Светящийся карборундовый детектор и детектирование с кристаллами // Телеграфия и телефония без проводов. – 1927. – V. 5(44). – P. 485.

49. Новиков М.А. Олег Владимирович Лосев – пионер полупроводниковой электроники // Физика твердого тела. – 2004. – В. 1. – Т. 46. – С. 5-9.

50. Harry J.P. (1977) G.B. Patent 1476916 «Process for the production of silicon carbide».

51. Гаршин А.П. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства: Учеб. пособие / А.П. Гаршин, С.М. Федотова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 1010 с.

52. Соседов В.П. Графитация углеродных материалов / В.П. Соседов, Е.Ф. Чалых. – М.: Металлургия, 1987. – 365 с.

53. Мармер Э.Н. О применении экологически чистых вакуумных электропечей сопротивления при получении карбидов кремния и титана из природного сырья / Э.Н. Мармер и др. // Международный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – №10(30). – 2005. – С. 36-40.

54. Карелин В.А. Исследование влияния механической активации сырья на свойства синтезируемого высокочистого карбида кремния / В.А. Карелин, С.П. Андриец, А.П. Юферова // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 6. – С. 104-108.

55. Lee J.-S. In situ growth of SiC nanowires by carbothermal reduction using a mixture of low-purity SiO2 and carbon / J.-S. Lee et al. // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 456. – P. 257-263.

56. Pan Sh. Effect of process parameters on the production of nanocrystalline silicon carbide from water glass / Sh. Pan et al. // Ceram. Int. – 2008. – V. 34. – P. 391-395.

57. Martin H.-P. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction / H.-P. Martin, R. Ecke, E. Miiller // Journal of the European Ceramic Society. – 1998. – V. 18. – P. 1737-1742.

58. Meng G.W. Growth and characterization of nanostructured β-SiC via carbothermal reduction of SiO_2 xerogels containing carbon nanoparticles / G.W. Meng et al. // Journal of Crystal Growth. – 2000. – V. 209. – P. 801-806.

59. Wang H. SiC powders prepared from fly ash / H. Wang, Y. Wang, J. Jin // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – V. 117. – P. 52-55.

60. Белая А.А. Исследование процесса химической подготовки рисовой шелухи для синтеза карбида кремния / Белая А.А. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – P. 49-51.

61. Lely J.A. Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen // Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. – 1955. – V. 32. – P. 229-236.

62. Левин В.И. Исследование процесса выращивания монокристаллических слитков SiC из газовой фазы / В.И. Левин и др. // Неорганические материалы. – 1978. – Том 14, № 6. – 1978.

63. Tairov Yu.M. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals / Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov // Journal of Crystal Growth. – 1977. – V. 43. – P. 209-2012.

64. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya. // Doklady Chemistry. – 1972. – V. 204, No.2. – P. 429-431.

65. Combustion Synthesis of Silicon Carbide / Mukasyan A.S. // Silicon Carbide: Synthesis and Properties / Edited by Rosario Gerhardt. – Published by InTech, 2011. – 546 p.

66. Varma A. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications / Varma A. et al. // Advances in Chemical Engineering. – 1998. – V. 24. – P. 79-226.

67. Martynenko V.M. Thermodynamic analyses for silicon carbide synthesis in combustion regime / Martynenko V.M., Borovinskaya I.P. // Proceeding of II All-Union Conference on Combustion Technology. – 1978. – P. 180-182.

68. Yamada O. High-pressure self-sintering of silicon carbide / O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi // American Ceramic Society Bulletin. – 1985. – V. 64, No.2 – P. 319-321.

69. Pampuch R. Synthesis of siterable B-SiC powders by solid combustion method / R. Pampuch, L. Stobierski, J. Liz // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72, No.8 – P. 1434-1435.

70. Gorovenko V.I. High-temperature interaction between silicon and carbon / V.I. Gorovenko, V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // Ceramics International. – 1993. – V. 19, No.2 – P. 129-132.

71. Knyazik V.A. Thermal analysis of high-speed hightemperature reactions of refractory carbide synthesis / V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg, V.I. Gorovenko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1993. – V. 40, No.1 – P. 363-371.

72. Feng A. Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of β-SiC / A. Feng, Z.A. Munir // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Materials Processing Science. – 1995. – V. 26, No.3. – P. 587-593.

73. Xue H. The synthesis of composites and solid solutions of a-SiC-AlN by field-activated combustion / H. Xue, Z.A. Munir // Scripta Materialia. – 1996. – V. 35, No.8. – P. 979-982.

74. Munir Z.A. Field effects in Self-propagating solid-state synthesis reactions // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101-103. – P. 991-1001.

75. Gedevanishvili S. An investigation of the combustion synthesis of MoSi2 b-SiC composites through electric-field activation / S. Gedevanishvili, Z.A. Munir // Materials Science and Engineering. – 1998. – V. 242. – P. 1-6.

76. Nersisyan G.A. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbonfluoroplast / G.A. Nersisyan et al. // Combustion explosion and Shock Wave. – 1991. – V. 27, No.6 – P. 729-724.

77. Kharatyan S.L. Combustion synthesis of silicon carbide in conditions of oxidative activation / S.L. Kharatyan, H.H. Nersisyan // International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis. – 1994. – V. 3, No.1 – P. 17-25.

78. Zhang J. The effect of carbon sources and activative additive on the formation of SiC powder in combustion reaction / J. Zhang et al. // Materials Research Bulletin. – 2002. – V. 37. – P. 319-329.

79. Yamada O. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere / Yamada O. et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72, No. 9. – P. 1735-1738.

80. Martynenko V.V. Self-Propagating high temperature synthesis of silicon carbide // Ph.D Thesis, Branch of Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. – 1984.

81. Mukasyan A.S. Mechanism and Principles of Silicon Combustion in Nitrogen / A.S. Mukasyan et al. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1986. – V. 22, No. 5. – P. 534-540.

82. Agrafiotis Ch.C. Combustion synthesis of silicon nitride – silicon carbide composites / Ch.C. Agrafiotis et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73, No. 11. – P. 3514–3517.

83. Kata D. Silicon nitride rapid decomposition for ceramic nanopowder manufacturing / D. Kata, J. Lis // Glass Physics and Chemistry. – 2005. – V. 31, No. 3. – P. 364-369.

84. Puszynski J.A., Miao S. Chemically-assisted combustion synthesis of silicon carbide from elemental powders, in: Sigh, J.P. (ed) // Innovative Process / Synthesis;Ceramics, Glasses, composites II, American Ceramic Society, Westerville. – 1998. – P. 13-28.

85. Kata D., Combustion synthesis of muptiphase powders in Si-C-N system / D. Kata, J. Lis, R. Pampuch // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101-103. – P. 65-70.

86. Khachatryan G.L. Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si3N4-SiC composite ceramic powders and silicon carbide / G.L.

Khachatryan, A.B. Arutyunyan, S.L. Kharatyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2006. – V. 42, No. 5. – P. 543-548.

87. Yang Y. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air / Y. Yang, Z-M. Lin, J-T. Li // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – P. 175-180.

88. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. New York, Marcel Dekker, 2005. – 457 p.

89. Rogachev A.S. Combustion of heterogeneous nanostructured systems / Rogachev, A.S. & Mukasyan, A.S. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2010. – V. 46, No.3. – P. 243-266.

90. Yang Y. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC / Y. Yang et al. // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – P. 671-676.

91. Yang Y. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with polytetrafluoroethylene as promoter / Yang Y. et al. // Materials Research Bulletin. – 2007. – V. 42. – P. 1625-1632.

92. Пат. 4409571/26 РФ. C01B31/36. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. и др. Опубл.1992.

93. Пат. 4445557/26 РФ. C01B31/36. Мержанов А.Г., Боровинская И.П и др. Опубл.1994.

94. Yermekova Zh. Influence of precursor morphology on the microstructure of silicon carbide nanopowder produced by combustion syntheses / Zh. Yermekova et al. // Ceramics International. – 2010. – V. 36 – P. 2297-2305.

95. Shiryaev A.A. Distinctive features of thermodynamic analysis in SHS investigations // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 1993. – V. 65. – P. 957-961.

96. Mamyan S.S. Thermodynamic analysis of SHS processes, Progress In Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Book Series: Key Engineering Materials. – 2002. – V. 217. – P. 1-8.

97. Рempель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Вып. 76 (5). – С. 474-500.

98. Торбов В.И. Плазмохимический синтез нанодисперсного карбида кремния // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2008. – №2 (58). – С. 128-133.

99. Хаггерти Дж., Кеннон У. Индуцируемые лазером химические процессы / Дж. Хаггерти, У. Кеннон. – М: Мир, 1984. – 183 с.

100. Barth S. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors / S. Barth et al. // Progress in Materials Science. – 2010. – V.55. – P. 563-627.

101. Kavecky S. Silicon carbide powder synthesis by chemical vapor deposition from siliane/acetylene reaction system / S. Kavecky et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V.20. – P. 1939-1946.

102. Fu Q-G. Synthesis of silicon carbide by CVD without using a metallic catalyst / Q-G. Fu et al. // Matetrials Chemistry and Physics. – 2006. – V.100. – P. 108-111.

103. Brinker C.J. Better Ceramics Through Chemistry / C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich – New York: Elsevier, 1984. – 398 p.

104. Rodeghiero E.D. Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites / E.D. Rodeghiero et al. // Materials Science and Engineering. – 1998. – V.24. – P. 11-21.

105. Klein L.C. Kinetics of the Sol-Gel Transition / L.C. Klein, G.J. Garvey // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – V. 38-39. – P. 45-50.

106. Brinker C.J. Sol-Gel Transition in Simple Silicates / C.J. Brinker et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – V. 48. – P. 47-64.

107. Raman V. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors / V. Raman, O.P. Bahl, U. Dhawan // Journal of Materials Science. – 1995. – V. 30. – P. 2686-2693.

108. Julbe A. Effect of boric acid addition in colloidal sol-gel derived SiC precursors / A. Julbe et al. // Materials and Research Bulletin. – 1990. – V. 25. – P. 601-609.

109. Бабиков М.А. Техника высоких напряжений / М.А. Бабиков и др. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 670 с.

110. Шкуропат П.И. Импульсные источники энергии. Учебное пособие. – Л.: Ленингр. гос. техн. ун-т., 1991. – 108 с.

111. Пичугина М.Т. Мощная импульсная энергетика. Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. − 98 с.

112. Schon K. High Impulse Voltage and Current Measurement Techniques. Fundamentals Measuring Instruments Measuring Methods. – Springer International Publishing, 2013. – 264 p.

113. Богатенков И.М. Измерение напряжений и токов в высоковольтных установках: Учебное пособие / И.М. Богатенков, Э.И. Янчус. – Л.: Изд-во ЛПИ, 1986. – 64 с.

114. Морозов А.И. Введение в плазмодинамику. М.: Физматлит, 2006. – 576 с.

115. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводной том II, книга II / Под ред. Фортова В.Е. – М.: Наука, 2000. – 648 с.

116. Сивков А.А. Динамический синтез ультрадисперсных кристаллических фаз системы C-N / А.А. Сивков, Е.П. Найден, А.Я. Пак // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 5. – С. 22-30.

117. Батов Д.В. О возможности получения сверхтвердого нитрида углерода (Обзор) / Д.В. Батов, Е.В. Поляков // Сверхтвердые материалы. – 2004. – №3. - С.18-35.

118. Пат. 2559510 РФ. C30B 29/36. Способ синтеза нанокристаллического карбида кремния / Сивков А.А. и др. Заявлено 09.04.2014; Опубл. 10.08.2015.

119. Waseda Y. X-Ray Diffraction Crystallography / Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. – Springer-Verlag: Berlin, 2011. – 310 p.

120. Malinge A. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles / A. Malinge et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32(16). – P. 4393-4400.

121. Cheonga D.I. Effects of isothermal annealing on the microstructure and mechanical properties of SiC ceramics hot-pressed with Y_2O_3 and Al_2O_3 additions / D.I. Cheonga, J. Kim, S.L. Kang // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – V. 22(8). – P. 1321-1327.

122. Biswas K. Gas pressure sintering of SiC sintered with rare-earth-(III)-oxides and their mechanical properties / K. Biswas, G. Rixecker, F. Aldinger // Ceramics International. – 2005. – V. 31(5). – P. 703-711.

123. Atkinson H.V. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview / H.V. Atkinson, S. Davies // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2000. – V. 31(12). – P. 2981-3000.

124. Lin J. Primary malignant bone neoplasm: A case report of dedifferentiated chondrosarcoma in the rib and review of the literature / J. Lin, W. Zhang, Z. Wang // Chinese Journal of Cancer. – 2010 – V. 29(11). – P. 964-968.

125. Hayun S. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by spark plasma sintering (SPS) / S. Hayun et al. // Ceramics International. – 2012. – V. 38(8). – P. 6335-6340.

126. Zapata-Solvas E. Preliminary investigation of flash sintering of SiC // Journal of the European Ceramic Society / E. Zapata-Solvas et al. – 2013. – V. 33(13-14). – P. 2811-2816.

127. Raju K. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review / K. Raju, D.-H. Yoon // Ceramics International. – 2016. V. 42. – P. 17947-17962.

128. Сивков А.А. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния / Сивков А.А. и др. // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, Вып. 2. – С. 15-20.

129. Сивков А.А. Влияние энергетики плазмодинамического синтеза в системе Si-C на фазовый состав и дисперсность продукта / Сивков А.А. и др. // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – №. 1-2. – С. 34-39

130. Бобашев С.В. и др. Параметры эрозионной углеродной плазмы в канале рельсотрона / Бобашев С.В. // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. Вып. 12. – С. 45-50.

131. Li J. Rapid carbothermal synthesis of nanostructured silicon carbide particles and whiskers from rice husk by microwave heating method / J. Li, T. Shirai, M. Fuji // Advanced Powder Technology. – 2013. – V. 24. – P. 838-843.

132. Rajarao R. Synthesis of silicon carbide nanoparticles by using electronic waste as a carbon source / R. Rajarao et al. // Materials Letters. – 2014. – V. 120. – P. 65-68.

133. Károly Z. Synthesis of SiC powder by RF plasma technique / Z. Károly et al. // Powder Technology. – V. 214 (3). – P. 300-305.

134. Zhang S. Growth Mechanism and Defects of <111>-Oriented β-SiC Films Deposited by Laser Chemical Vapor Deposition / S. Zhang et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V. 98(1). – P. 236-241.

135. Попов Г.М. Кристаллография / Попов Г.М., Шафрановский И.И.. – М.: Высшая школа, 1972. – 352 с.

136. Leparoux S. Synthesis of silicon carbide coating on diamond by microwave heating of di-amond and silicon powder: a heteroepitaxial growth / S. Leparoux et al. // Scripta Materialia. – 2007. – V.57. – P.595-597.

137. Lebedev A.A. Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide // Semiconductor Science and Technology. – 2006. – Vol.21. – P.17-34.

138. Van Der Berg N.G. Thermal etching of SiC / N.G. Van Der Berg et al. // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258(15). – P. 5561-5566.

139. Andreas Z. Synthesis of cubic silicon nitride / Z. Andreas et al. // Nature. – 1999. – V. 400. – P. 340-342.

140. Bystrzejewski M., Rummeli M.H., Gemming T. et al. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles // New Carbon Mater. – 2010. – V. 25, N 1. – P. 1-8.

141. Wadhwa C.L. High Voltage Engineering. – New Age International, 2007. – 312 p.

142. Küchler A. High Voltage Engineering Fundamentals – Technology – Applications. – Springer Vieweg, 2018. – 650 p.

143. Франц В. Пробой диэлектриков. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 208 с.

144. Arora R. High Voltage and Electrical Insulation Engineering / R. Arora, W. Mosch. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. – 394 p.

145. Колесов С.Н., Колесов И.С. Материаловедение и технология конструкционных материалов. – М.: Высшая школа, 2004. – 519 с.

146. Привалов Е.Е. Электротехническое материаловедение: учебное пособие. – М. – Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 234 с.

147. Бабиков М.А. Техника высоких напряжений / М.А. Бабиков, Н.С. Комаров, А.С. Сергеев. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 670 с.

148. Сивков А.А. Ультрадисперсный карбид кремния: плазмодинамический синтез и управление характеристиками продукта / А.А. Сивков и др.// Химическая технология. – 2015. – № 6. – С. 321-325.

149. Рахматуллин И.А. Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы/ Диссертация кандидата технических наук: 05.14.12. – 2015.

150. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высш. шк., 1987. – 239 с.

151. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.

152. Gurevič M. Über eine rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien // Physikalische Zeitschrift. – 1930. – Bd. 31. – P. 753–763.

153. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Bd. 12. Nr. 11a. – P. 593–601.

154. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 458 с

155. Косяченко Л.А. и др. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Том 45, вып. 10. – С. 1323-1330.

156. Marotti R.E., el al. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures, Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2006. – V. 90. – P. 2356-2361.

157. Javaid S., el al. Influence of optical band gap and particle size on the catalytic properties of Sm/SnO2–TiO2 nanoparticles // Superlattices and Microstructures. – 2015. – V. 82. – P. 234-247.

158. Deotale A.J., Nandedkar R.V. Correlation between Particle Size, Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles // Materials Today: Proceedings. – 2016. – V. 3. – P. 2069–2076.

159. Liu Y., Li Y., Zeng H. ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing // Journal of Nanomaterials. – 2013. – V. 2013. – P. 1–9.

160. Mehmood Z., Haneef I., Udrea F. Material selection for Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS) using Ashby's approach // Materials & Design. – 2018. – V. 157. – P. 412–430.

161. Semenov A.V., el al. Enhancement of second harmonic generation in nanocrystalline SiC films based natural microcavities // Optical Materials. – 2017. – V. 63. – P. 122–127

162. Lane J.E. Kinetics and Mechanisms of High-Temperature Creep in Silicon Carbide: III, Sintered α-Silicon Carbide / J.E. Lane, Jr.C.H. Carter, R.F. Davis // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – V. 71(4). – P. 281-295.

163. Biswas K. Solid state sintering of SiC-ceramics // Materials Science Forum. – 2009. – V. 624. – P. 71-89.

164. Lodhe M. On correlation between $\beta \rightarrow \alpha$ transformation and densification mechanisms in SiC during spark plasma sintering / M. Lodhe et al. // Scripta Materialia. – 2016. – V. 115. – P. 137-140.

165. Nadeau J.S. Very high pressure hot pressing of silicon carbide // American Ceramic Society Bulletin. – 1973 – V. 52(2). – P. 170-174.

166. Rice R.W. Hardness-grain-size relations in ceramics / R.W. Rice, C. Wu, and F. Boichelt // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77(10). – P. 2539-2553.

167. Tani T. Grain size dependences of vickers microhardness and fracture toughness in Al_2O_3 and Y_2O_3 ceramics / T. Tani et al. // Ceramics International. – 1986. – V. 12(1). – P. 33-37.

168. Sugiyama S. Phase Relationship between 3C- And 6H-Silicon Carbide at High Pressure and High Temperature / S. Sugiyama, M. Togaya // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84(3-12). – P. 3013-3016.

169. Модин С.Ю. Керамический материал на основе карбида кремния, модифицированный бором / С.Ю. Модин и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31(3). – С. 72-74.

170. Prochazka S. Effect of Boron and Carbon on Sintering of SIC / S. Prochazka, R.M. Scanlan // Journal of the American Ceramic Society. – 1975. – V. 58(1-2). – P. 72-72.

171. Malinge A. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles/ A. Malinge, A. Coupe, Y. Le Petitcorps, R. Pailler // Journal of the European ceramic society. – 32 (2012). – P. 4393-4400.

172. Cho K.S. Microstructure of Spark Plasma Sintered Silicon Carbide with Al-B-C / K.S. Cho, Z.A. Munir, H.K. Lee // Journal Of Ceramic Processing Research. – 2008. – V. 9(5). – P. 500-505.

173. Ray D.A. Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide / D.A. Ray, S. Kaur, R.A. Cutler // Journal of the American Ceramic Society. – 91 (4). – 2008. – P. 1135-1140.

174. Stutz D.H. Sintering and Microstructure Formation of β-Silicon Carbide / D.H. Stutz, S. Prochazka, J. Lorenz // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – V.68. – P. 479-482.

175. Wachtman J., Cannon W., Matthewson M. Mechanical Properties of Ceramics / J. Wachtman, W. Cannon, M. Matthewson. – New York, USA. – John Wiley and Sons, INC, 2009. – 496 p.

176. Перевислов С.Н. Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения / Диссертация доктора технических наук: 05.17.11. – 2017.

177. Raju K., Yoon D. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review / K. Raju, D. Yoon // Ceramics International. – 2016. – V. 42(16). – P. 17947-17962.

178. Slack G.A. Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond // Journal of Applied Physics. – 1964ю – V. 35. – P. 3460–3466.

179. Nakano H., el al. Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 3685–3690.

180. Lee H.-G., el al. Thermal conductivity analysis of SiC ceramics and fully ceramic microencapsulated fuel composites // Nuclear Engineering and Design. – 2017. – V. 311. – P. 9–15.

181. Hirao K., el al. High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramics // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2012. – V. 49. – P. 380–384.

182. Watari K., el al. Effect of Grain Boundaries on Thermal Conductivity of Silicon Carbide Ceramic at 5 to 1300 K // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – P. 1812–1814.

183. Eddy C.R., Gaskill D.K. Silicon Carbide as a Platform for Power Electronics // Science. – 2009. – V. 324. – P. 1398–1400.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Государственная корпорация по космической деятельности
«РОСКОСМОС»

Акционерное общество

«Научно-производственный центр «Полюс»
(АО «НПЦ «Полюс»)

Кирова пр., 56 «в», г. Томск, Российская Федерация, 634050
тел: (382-2) 55-46-94, факс: (382-2) 55-77-66.
E-mail: INFO@POLUS-TOMSK.RU, http://POLUS.TOMSKNET.RU
ОГРН 1077017004063, ИНН 7017171342

АКТ

о внедрении материалов диссертационного исследования Никитина Дмитрия Сергеевича «Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния», предоставленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования ассистента Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Никитина Дмитрия Сергеевича «Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния» при изготовлении опытной партии высокотеплопроводящих и высокотемпературных заливочных компаундов, применяемых для обеспечения тепловых режимов функционирования энергопреобразующей аппаратуры специального назначения.

Акарачкин Сергей Анатольевич
Начальник лаборатории технологической
подготовки производства, к.т.н.
АО «НПЦ «Полюс»

«26» сентября 2018 г.

Подпись
управления
персоналом
М.П.