

на правах рукописи



Никитин Дмитрий Сергеевич

**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБИДА
КРЕМНИЯ**

05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Инженерной школе энергетики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Научный руководитель: доктор технических наук, старший научный сотрудник, **Сивков Александр Анатольевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент **Желтухин Виктор Семенович**, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, профессор кафедры «Плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов»;

доктор химических наук, старший научный сотрудник **Бакланова Наталья Ивановна**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения

Защита состоится «27» мая 2019 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.11 на базе ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634034, г. Томск, ул. Усова, 7, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53а, и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан « » марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.11, к.т.н.



Леонов А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Керамика из карбида кремния SiC уже несколько последних десятилетий занимает лидирующее место в различных отраслях промышленности: двигателестроении, машиностроении, химической промышленности, металлургии, ядерной энергетике и других областях. Такая широкая применимость карбида кремния обусловлена совокупностью уникальных физических характеристик, таких как сверхтвердость (~ 30 ГПа), высокая термостойкость (на воздухе до температур порядка 1700°C , низкий коэффициент теплового расширения $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), стойкость к химически агрессивным средам и к радиационному излучению (до 10^{16} нейтронов/см²). Наличие таких свойств обеспечивает работу изделий на основе SiC в экстремальных условиях эксплуатации. Кроме того, SiC является перспективным полупроводником (ширина запрещенной зоны ~ 3 эВ, высокая пробивная напряженность $4,0 \text{ МВ/см}$), что позволяет создавать на его основе устройства силовой электроники для применения в жестких условиях.

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. Отсюда следует актуальность проблемы синтеза ультрадисперсного карбида кремния и получения на его основе наноструктурированной керамики. Нанокарбид кремния получают несколькими методами (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, плазмохимические методы, золь-гель метод и др.). 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 $2545 \pm 40^\circ\text{C}$ из жидкой фазы. Достижение таких температур наиболее просто осуществимо в низкотемпературной плазме. Одним из возможных путей реализации экстремальных энергетических параметров, необходимых для соединения атомов кремния и углерода, является прямой плазмодинамический синтез в сверхзвуковой струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы. Генерация плазменного потока осуществляется посредством импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами.

Цель диссертационной работы – разработка научно-технических основ синтеза ультрадисперсного карбида кремния в гиперскоростной струе углерод-кремниевой электроразрядной плазмы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **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, обеспечивающего генерацию 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 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 объемного продукта и исследования его свойств широко рас-

смаатриваются 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 результатов работы и основные положения, выносимые на защиту. 1. Разработан метод прямого плазмодинамического синтеза карбида кремния на основе импульсного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами, обеспечивающий получение в гиперсверхзвуковой 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 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 конструктивных 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 $\Delta t = 10$ 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 гиперсверхзвуковой 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 ($\rho = 98,5$ %) 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 от 09.04.2014).

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие на всех стадиях научной работы: обзор литературы по тематике, постановка задач исследований и их проведение с использованием 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.), XI 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, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Основной текст диссертации изложен на 154 страницах, включая 95 рисунков и 19 таблиц, список цитируемой литературы состоит из 183 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационных исследований, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна.

В первой главе приведены результаты литературного обзора по проблеме синтеза ультрадисперсного карбида кремния. Интерес к этому материалу вызван совокупностью его уникальных свойств, строением и структурой, близкой к алмазу. Их полноценное использование в современных технологиях создания элементов и устройств нанoeлектроники и наноструктурированных материалов сдерживается отсутствием методов получения высокодисперсного карбида кремния с монокристаллическим строением и высокоупорядоченной кристаллической структурой частиц. Поэтому разработка новых методов синтеза и получения высокодисперсных порошков SiC является актуальной задачей.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментальных и аналитических исследований. Комплекс экспериментальных исследований по получению ультрадисперсных порошков карбида кремния базируется на использовании метода плазмодинамического синтеза (ПДС). Основой метода является применение импульсного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами, показанного на рис. 1. Разработан способ синтеза нанокристаллического карбида кремния, на который получен патент РФ. Основная идея способа заключается в том, что плазмохимический синтез SiC реализуется в сверхзвуковой струе кремний-углеродной электроразрядной плазмы с последующим формированием монокристаллических частиц SiC при высокоскоростном распылении в инертной газообразной атмосфере при нормальных условиях.

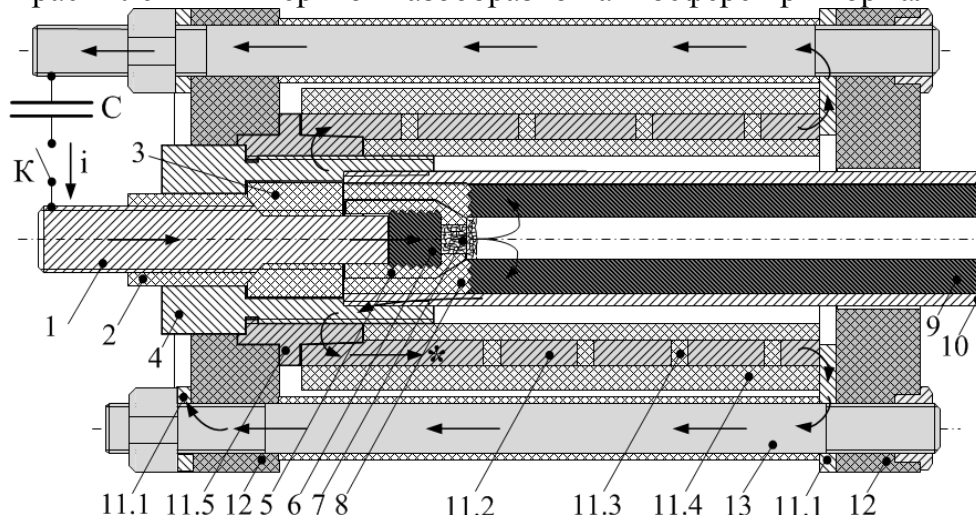


Рис. 1. Устройство КМПУ с графитовыми электродами: 1) хвостовик центрального электрода, 2) проходной изолятор, 3) опорный изолятор, 4) стальной корпус, 5) стеклопластиковый изолятор, 6) графитовая вставка, 7) КФПС со смесью прекурсоров Si+C, 8) стеклопластиковый вкладыш, 9) графитовый УК, 10) обойма 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) тоководущие шпильки

В канал формирования плазменной структуры (КФПС) 7 закладываются исходные прекурсоры – смесь порошкообразных Si и C в соотношении, близком к стехиометрическому. Электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) с $C = 28,8$ мФ и накапливаемой энергией $W_C = 360$ кДж при зарядном напряжении $U_{зар} = 5,0$ кВ. При замыкании ключа К по разрушаемой перемычке из токопроводящего материала, нанесенного по поверхности изолятора 5 в КФПС, и по смеси прекурсоров 7 начинает протекать ток разряда i , происходит возгонка прекурсоров в плазменное состояние с образованием сильноточного дугового разряда, который ускоряется в коаксиальной системе вдоль графитового ускорительного канала (УК) 9. При выходе плазменной струк-

туры из УК в свободном пространстве камеры-реактора (КР) формируется сверхзвуковая плазменная струя, в условиях которой происходит синтез SiC, его распыление с формированием монокристаллических частиц.

Синтезированные порошкообразные продукты и керамические образцы исследовались следующими аналитическими методами:

- рентгеновской дифрактометрии (X-Ray diffraction – XRD) с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 7000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) со ступенчатым сканированием (2 град/мин) по геометрии Брэгга-Брентано; количественный рентгеноструктурный анализ (PCA) производился методом Ритвельда;
- 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);
- просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron microscopy – TEM) с использованием микроскопа Phillips CM 12;
- просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (high resolution TEM – HRTEM) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100F с приставкой EDS.

Полученные дисперсные продукты использовались для получения керамических образцов методом искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) на установке GT Advances Technologies SPS 10-4 в графитовых пресс-формах при одновременном приложении давления и импульсного однополярного тока. Физико-механические характеристики керамических образцов изучались с помощью твердомера Galileo Isoscan HV2 OD. Травление образцов осуществлялось в расплаве солей KOH-KNO $_3$.

В третьей главе показана принципиальная возможность ПДС ультрадисперсного карбида кремния. Проанализировано влияние условий инициирования дугового разряда в УК на параметры процесса и характеристики продукта. Эксперименты проведены при следующих энергетических параметрах: $C = 6,0 \text{ мФ}$, $U_{\text{зар}} = 3,5 \text{ кВ}$. На рис. 2 приведены типичные осциллограммы тока электропитания $I(t)$ и напряжения на электродах КМПУ $U(t)$, а также кривые мощности разряда $P(t)$ и подведенной энергии $W(t)$.

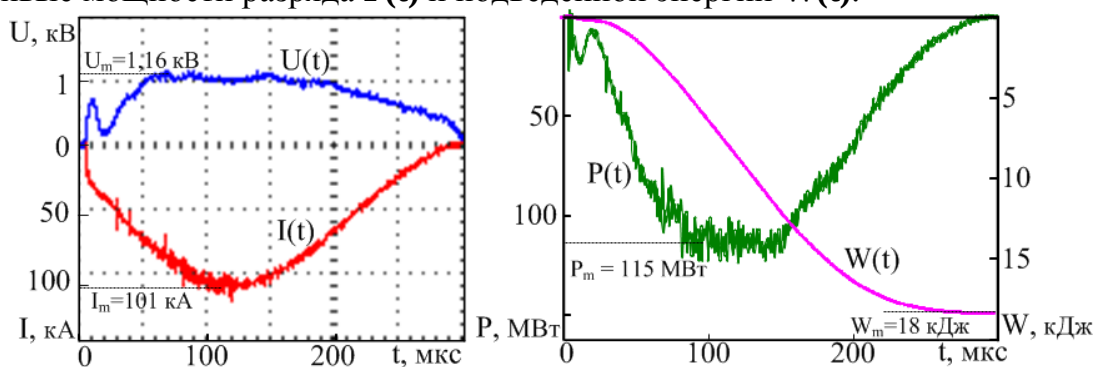


Рис. 2. Типичные осциллограммы $I(t)$ и $U(t)$, кривые $P(t)$ и $W(t)$

Вскрытие герметичной КР производилось после полного осаждения взвешенного порошкообразного продукта. На рис. 3 приведена типичная рентгеновская дифрактограмма (XRD-картина). Набор когерентных рефлексов, обозначенных кристаллографическими индексами Миллера (hkl), на ней свидетельствует о присутствии в составе продукта нескольких кристаллических фаз, при доминировании карбида кремния кубической сингонии β -SiC. Пики слабой интенсивности соответствуют отражениям на кристаллических плоскостях кубического кремния Si и углерода C в виде графита. Основные результаты PCA сведены в таблице на рис. 3. В ней указаны расчетные значения процентного содержания и средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) β -SiC, C и Si, а также фактора добротности расчета s . Наибольшее содержание в продукте имеет фаза β -SiC – 73 %.

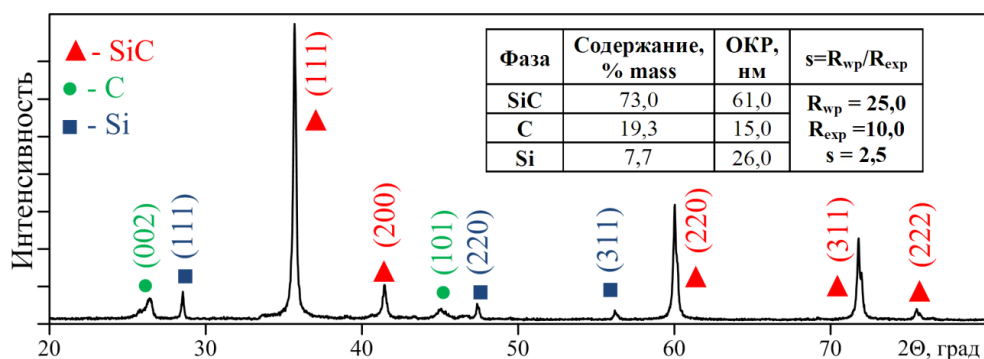


Рис. 3. XRD-картина продукта ПДС и результаты PCA

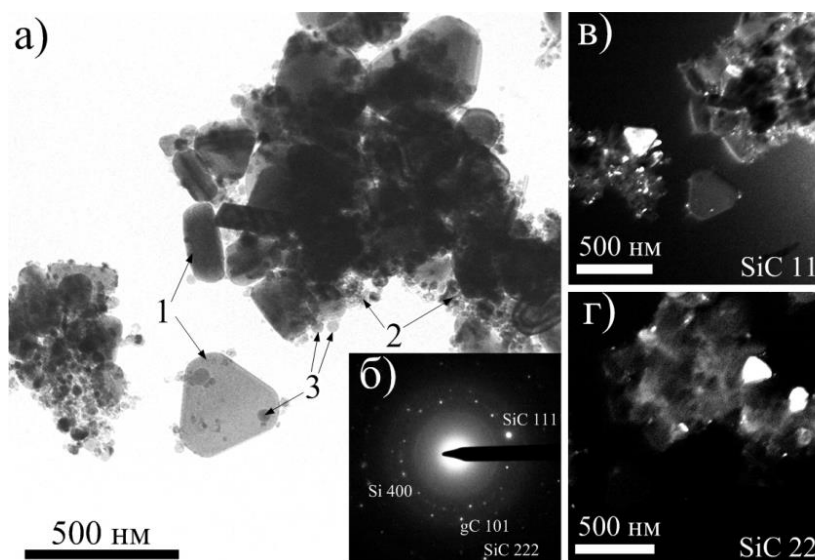


Рис. 4. Результаты TEM: а) светопольный TEM-снимок скопления, б) SAED, в), г) темнопольные TEM-снимки в свете рефлексов β -SiC

На светопольном TEM-снимке, приведенном на рис. 4,а, показано скопление частиц, в основном состоящее из кристаллографически правильно оформленных объектов 1 треугольной формы в плане. По картине электронной микродифракции на выделенной области (selected area electron diffraction – SAED) (рис. 4,б) рассчитаны величины межплоскостных расстояний d для выделенных отражений, которые совпадают со стандартными для β -SiC. На соответствующих темнопольных TEM-снимках (рис. 4,в,г) отчетливо видно свечение отражающих

плоскостей объектов 1 в свете когерентных рефлексов SiC (111) и (222), а также свечение плоскостей сравнительно мелких частиц этой фазы. Объекты 1 окружены множеством наноразмерных объектов 2 с неясной морфологией, которые идентифицируются как углерод. Кроме того, в продукте присутствуют округлые объекты 3 с размерами до 40 нм, которые являются частицами кремния. Идентификация объектов 1, 2 и 3 подтверждена измерением d по HRTEM-снимкам (рис. 5,а,б,в).

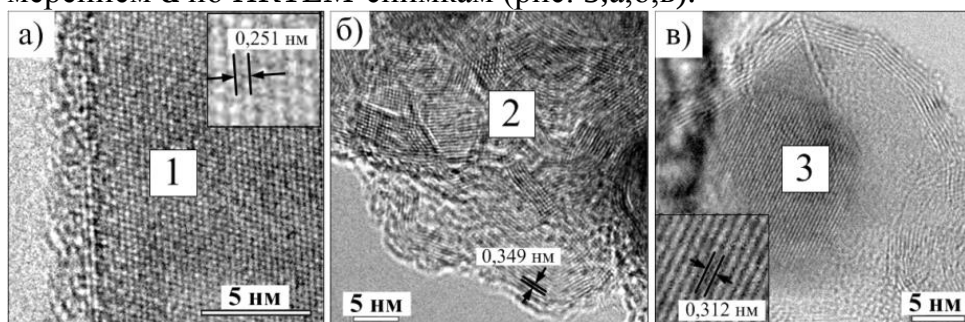


Рис. 5. HRTEM-снимки: а) частица β -SiC, б) частица C, в) частица Si

Форма наноразмерных и субмикронных кристаллов β -SiC (объекты 1) соответствует кристаллографической симметрии $\bar{4}3m$, что геометрически отождествляет их со структурами сфалерита и алмаза. Наблюдаемые контуры экстинкции в телах кристаллов свидетельствуют о монокристаллическом строении частиц SiC. Монокристаллы β -SiC имеют разные внешние облики: треугольники, треугольники с усеченными вершинами, шестиугольники (рис. 6). Это обусловлено законом постоянства углов, согласно которому внеш-

ний облик кристалла может меняться при сохранении соответствующих значений углов между кристаллографическими плоскостями, а также неравновесностью процесса их формирования и роста в условиях плазмодинамического процесса.

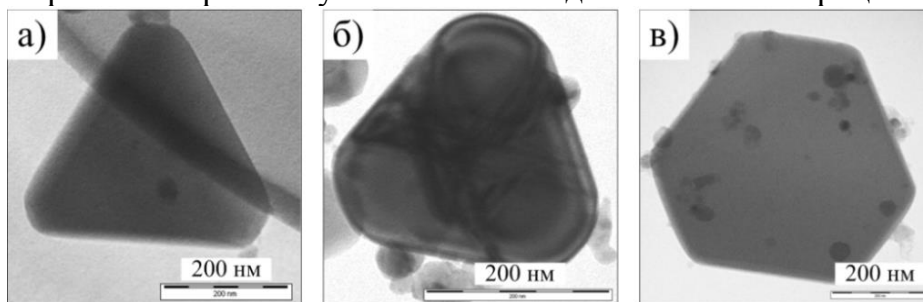


Рис. 6. ТЕМ-снимки монокристаллов β -SiC

Для определения наиболее эффективного способа инициирования дугового разряда в УК КМПУ рассмотрены варианты исполнения разрушаемой токопроводящей перемычки между графитовыми центральным электродом и поверхностью УК, представленные на рис. 7: в виде углеродных волокон (а) и путем графитизации поверхности изолятора (б).

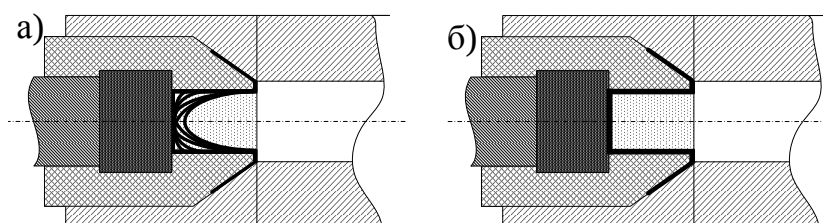


Рис. 7. Изображение узла центрального электрода при использовании:
а) углеродных волокон; б) графитизации

В случае (а) при использовании углеродных волокон, начальное сопротивление которых R_0 составляет порядка 1,0 Ом, ток разряда начинает протекать с момента $t = 0$, как видно на рис. 8 (кривые 1). Это приводит к электрическому взрыву проводников – углеродных волокон. Под действием возникшего импульса мощности, показанного на рис. 9, происходит выброс из КФПС порошкообразной массы прекурсоров Si+C, что уменьшает вероятность их полной возгонки в плазменное состояние и высокоэффективного протекания в дальнейшем плазмохимического синтеза β -SiC. Длительность электровзрывного импульса мощностью 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.

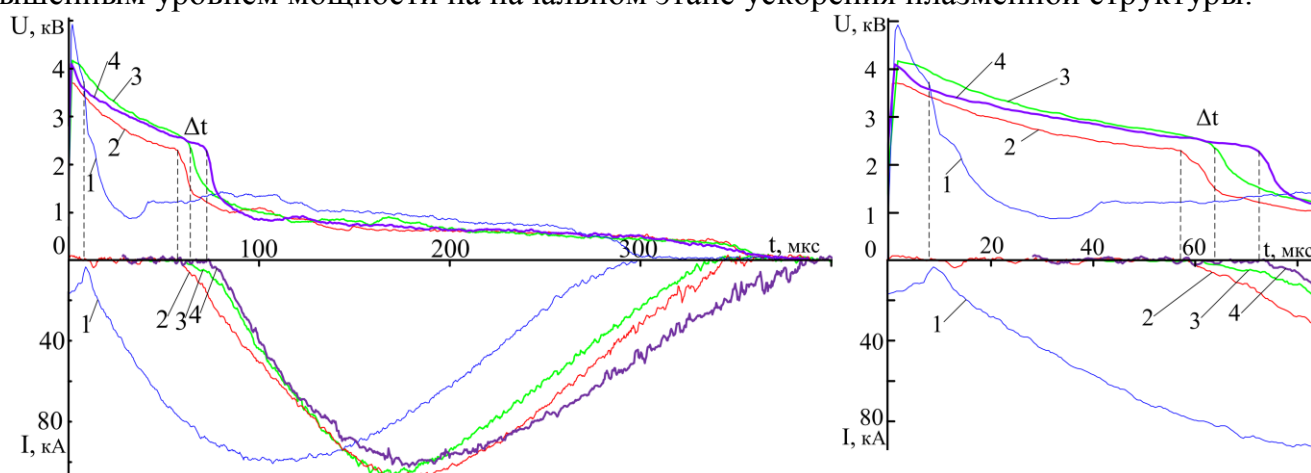


Рис. 8. Осциллограммы $I(t)$ и $U(t)$

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 , как это видно на рис. 8 (кривые 2, 3, 4). Протекающие в течение этого периода времени до Δt процессы хорошо описываются тео-

рией теплового пробоя, поскольку неоднородный углеродный слой перемишки и материал прекурсоров обладают проводимостью. При подаче напряжения возникает множество дискретных каналов повышенной проводимости, обеспечивающих джоулев разогрев перемишки и массы прекурсоров в КФПС. На некотором этапе джоулево тепловыделение начинает превышать теплоотвод, что приводит к интенсивному разогреву каналов проводимости и окружающего материала прекурсоров, переходу его в плазменное состояние и тепловому разрушению с последующим формированием плазменной структуры дугового разряда. Феноменологическая картина развития теплового пробоя приведена на рис. 10. На ней линиями показаны поле градиента температуры и каналы повышенной проводимости. Градиент температуры приводит к искажению электрического поля, слиянию каналов повышенной проводимости и появлению «горячих точек» («hot spots»), по которым развивается канал теплового пробоя между электродами.

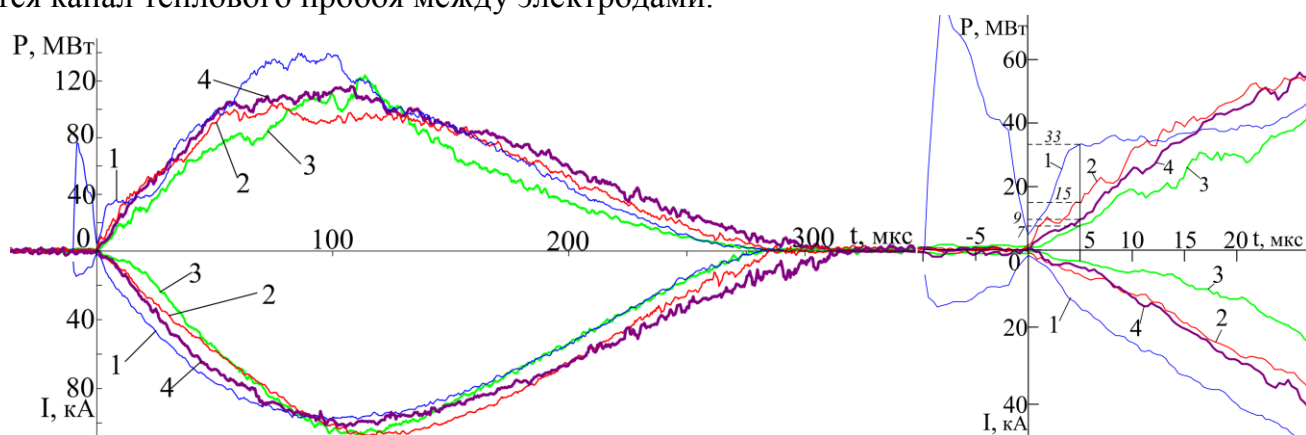


Рис. 9. Кривые $P(t)$ и осциллограммы $I(t)$

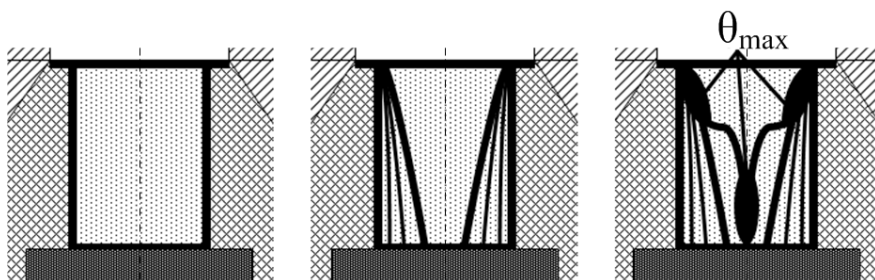


Рис. 10. Схема развития теплового пробоя в КФПС; $\theta_{\max}$ – «горячие точки» («hot spots»)

Время развития теплового пробоя оценивается по формуле:

$$t_{\text{пр}} = \frac{c\rho}{0,25\alpha\gamma_0 E^2}. \quad (1)$$

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 $t_{\text{пр}} = 54,6 \cdot 10^{-6}$ с, что сопоставимо со временем $\Delta t = 30$ 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.

Согласно данным РСА продуктов, полученных в сравнительных экспериментах с использованием рассматриваемых способов инициирования (табл. 1), в случае графитизации имеет место значительное повышение содержания и уменьшение размеров ОКР фазы β -SiC при минимальном содержании непрореагировавших прекурсоров. Это подтверждается

Табл. 1. Результаты РСА

		SiC	Si	C
углеволокна	ω , %	50,5	31,7	17,8
	ОКР, нм	105	63	15
графитизация	ω , %	91,7	5,4	2,9
	ОКР, нм	63	20	22

правильной формы. Полученные результаты обусловлены эффектами предыонизации прекурсоров на этапе формирования дугового разряда. Кроме того, следует отметить высокую технологичность способа инициирования с графитизацией поверхности изолятора, обеспечивающего простоту подготовки ускорителя и надежность его работы.

анализом ТЕМ-снимков порошков, представленных на рис. 11. В случае (а, б) с использованием углеволокон в порошке изобилуют наночастицы непрореагировавших прекурсоров кремния (2) и углерода. В случае (д,е) при графитизации очевидно доминирование частиц β -SiC геометрически

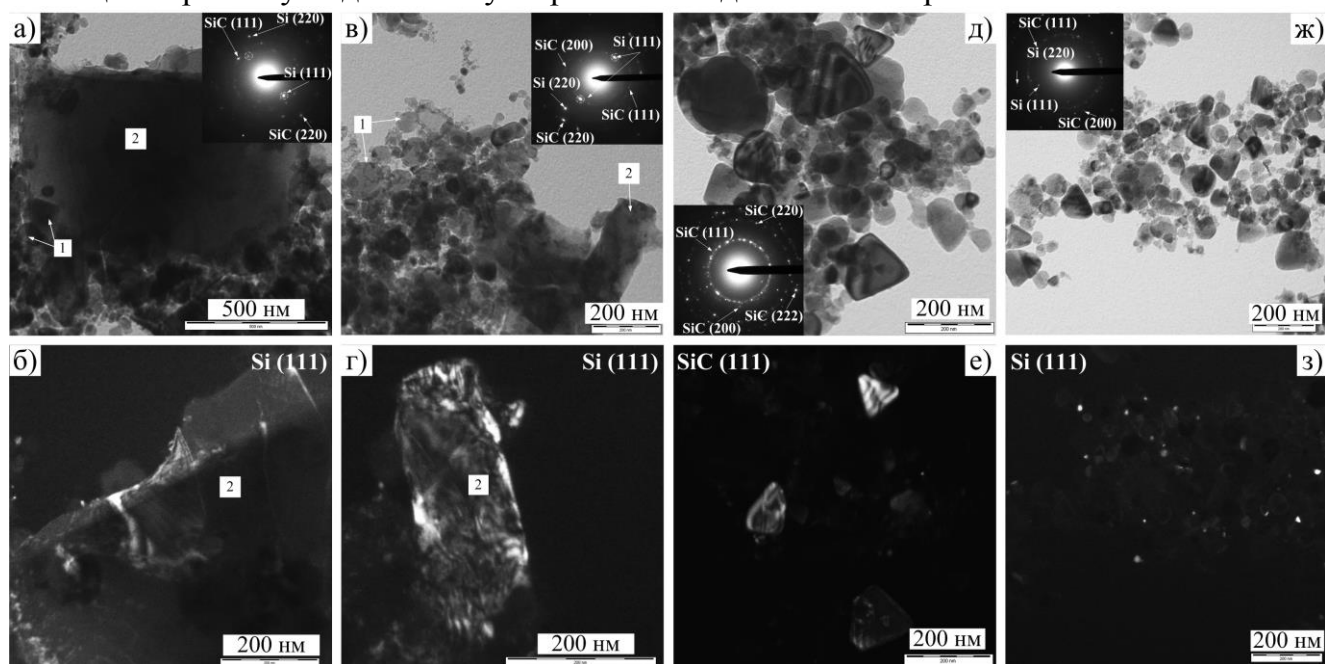


Рис. 11. ТЕМ-снимки продуктов, полученных при использовании углеволокон (а, б) и графитизации: $R_0 = 100 \text{ Ом}$ (в, г), $R_0 = 8500 \text{ Ом}$ (д, е), $R_0 = 16000 \text{ Ом}$ (ж, з)

Однако при этом возникла задача оптимизации процесса предыонизации, длительность и характер которого 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. Основные исходные данные, энергетические параметры плазменных выстрелов и результаты РСА продуктов ПДС сведены в табл. 2. На рис. 8 и 9 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 $U_{\text{зар}}$ и замедлением процесса возгонки прекурсоров и предыонизации разрядного промежутка в КФПС. При этом на этапе роста R_0 до 8500 Ом наблюдается повышение содержания фазы β -SiC до максимального уровня $\sim 99\%$. Происходит это на фоне снижения скорости роста мощности начального этапа развития дуговой стадии и ускорения плазмы. На это указывает взаимное расположение кривых $P(t)$ 2 и 3 на рис. 9, начало которых све-

дено к моменту Δt – возникновения дуговой стадии. По-видимому, в рассматриваемых условиях $R_0 = 8500$ Ом является оптимальным и обеспечивает наиболее полную возгонку прекурсоров в плазменное состояние. Снижение R_0 до уровня порядка 100 Ом приводит к повышению скорости роста мощности начального этапа (кривая 2 на рис. 9), приближающегося к кривой 1, что провоцирует значительный выброс неионизированного кремния и снижение содержания β -SiC до 50,0-60,0 % (табл. 2). С другой стороны, повышение R_0 до 10000÷16000 Ом также сопровождается снижением содержания β -SiC, но менее значительным. При этом так же незначительно повышается скорость роста $P(t)$ (кривая 4, рис. 9). 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.

Табл. 2. Параметры экспериментов с разным сопротивлением межэлектродного промежутка

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R_0 , Ом	80	100	150	3000	8500	10000	12000	14000	16000
Δt , мс	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
W , кДж	17,5	17,0	17,5	18,1	16,8	19,0	16,0	18,9	17,3
$\omega(\text{SiC})$, %	53,4	58,3	79,7	97,0	98,7	92,1	89,4	88,8	77,8
ОКР(SiC), нм	40	37	33	40	43	66	83	93	116
$\omega(\text{Si})$, %	17,8	13,4	4,9	2,0	0,8	4,0	2,1	1,2	8,5
ОКР(Si), нм	94	69	35,3	20	21	25	20	25	15
$\omega(\text{C})$, %	28,8	28,3	15,4	1,0	0,5	3,9	8,5	10,0	13,7
ОКР(C), нм	10	11	9	18	21	17	16	22	12

На ТЕМ-снимках (рис. 11,в,г) видно, что в продукте, полученном при R_0 порядка 100 Ом, содержатся крупные объекты 2, в телах которых наблюдается свечение кристаллитов кремния. По-видимому, объекты 2 являются частицами той части исходного неионизированного кремния, значительный выброс которого происходит в результате повышенной скорости роста мощности на преддуговой стадии. Повышение R_0 до 10000÷16000 Ом приводит к тому, что кремний формируется в виде мелких частиц до 50 нм (рис. 11,ж,з), что объясняется увеличением длительности процесса возгонки прекурсоров в КФПС. В случае $R_0 = 8500$ Ом (ТЕМ-снимки на рис. 11,д,е) продукт более однороден по фазовому составу и выражен по кристаллографическому типу частиц вследствие умеренной скорости роста мощности на преддуговой стадии и достаточной длительности этапа предыонизации.

В четвертой главе диссертации приведен анализ результатов исследований влияния энергетических параметров электропитания, соотношения прекурсоров в порошкообразной смеси, вида струйного течения плазмы, условий и параметров состояния внешней инертной газообразной атмосферы на характеристики процесса ПДС и его продукта.

Процесс плазмодинамического синтеза 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. Основные результаты РСА полученных продуктов ПДС представлены на рис. 12 в виде зависимостей массового процентного содержания кристаллических фаз β -SiC, Si, C от массовой доли кремния в смеси прекурсоров.

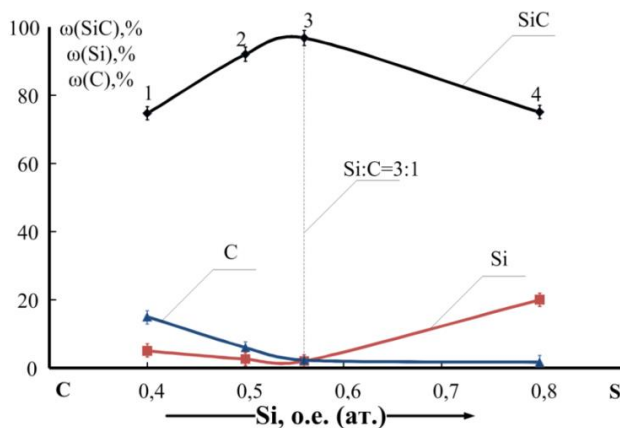


Рис. 12. Влияние соотношения прекурсоров на содержание SiC, Si и C

Видно, что максимум содержания β -SiC на уровне 93 % имеет место при атомном соотношении прекурсоров Si:C, равном 0,56:0,44, и массовом 3,0:1.

Просвечивающая электронная микроскопия продукта, полученного при избытке углерода (рис 13), показала, что в порошке, кроме типичных кристаллитов 1, присутствуют частицы углерода 2 размерами порядка 10 нм, собранные в плотные агломераты и разительно отличающиеся от частиц порошка исходного прекурсора С.

Просвечивающая электронная микроскопия продукта, полученного при избытке кремния (рис. 14), показала, что в порошке, кроме типичных кристаллитов 1, присутствуют округлые частицы 3 кремния размерами до ~120 нм, сформировавшихся из жидкой фазы Si, непрореагировавшего с С из-за его недостатка.

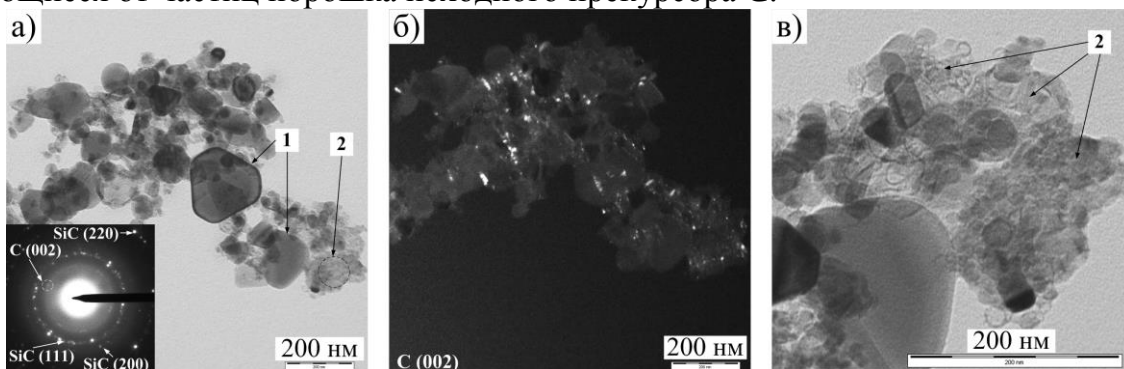


Рис. 13. ТЕМ-снимки продукта, полученного при избытке углерода

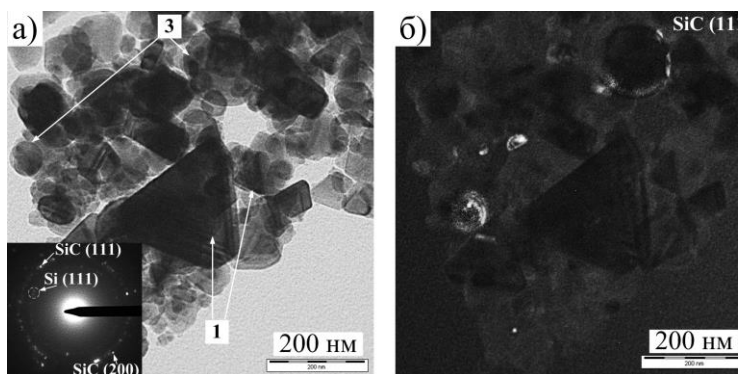


Рис. 14. ТЕМ-снимки продуктов, полученного при избытке кремния

Иная ситуация наблюдается в продукте, полученном при избытке кремния (рис. 14). Здесь помимо многочисленных кристаллитов β -SiC 1 присутствует много округлых частиц 3 кремния размерами до ~120 нм, сформировавшихся из жидкой фазы Si, непрореагировавшего с С из-за его недостатка. Все последующие эксперименты проведены при исходном массовом соотношении прекурсоров — 3,0:1.

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 , подведен-

ной энергии W и длительности квазистационарного режима $t_{\text{кв}}$ во всех случаях осуществлялось за счет изменения зарядного напряжения $U_{\text{зар}}$ ЕНЭ от 2,0 до 3,5 кВ при постоянной емкости $C = 6$ мФ. Из табл. 3 видно, что увеличение $U_{\text{зар}}$ независимо от вида струйного течения в КР (свободная струя или импактная струя, взаимодействующая с плоской медной преградой на расстоянии 23 мм от среза УК) имеет место закономерное увеличение I_m , U_m , P_m , W , длительности импульса тока и, соответственно, длительности квазистационарного режима $t_{\text{кв}}$. Известно и очевидно, что при неизменной геометрии УК увеличение этих параметров должно выразиться повышением температуры электроразрядной плазмы, увеличением ускорения плазменной структуры в УК и увеличением начальной скорости струи на выходе из УК.

Табл. 3. Экспериментальные данные и результаты РСА экспериментов с изменением энергии

№		$U_{\text{зар}}$, кВ	W_c , кДж	I_m , кА	U_m , кВ	P_m , МВт	W , кДж	β -SiC			$\omega(\text{Si})$, %	$\omega(\text{C})$, %
								ω , %	ОКР, нм	$\Delta d/d$		
1	свободная струя	3,5	36,75	129,0	1,54	186,0	28,0	95,1	60	0,8	3,1	1,8
2		3,0	27,00	103,0	1,40	146,0	21,0	92,5	50	1,0	5,8	1,7
3		2,5	18,75	86,0	1,26	110,0	16,0	84,0	55	0,9	7,5	8,5
4		2,0	12,00	74,0	0,90	62,0	11,0	64,4	55	0,3	20,3	15,3
1	импактная струя	3,5	36,75	111,0	1,80	204,0	30,0	90,0	90	0,3	2,5	7,5
2		3,0	27,00	98,0	1,30	123,0	19,0	80,0	75	0,7	13,0	7,0
3		2,5	18,75	76,0	1,10	76,0	13,0	73,0	70	1,5	21,0	6,0
4		2,0	12,00	65,0	1,00	65,0	10,0	60,0	35	1,4	24,0	16,0

Приведенные в табл. 3 данные РСА продукта синтеза в условиях свободной струи показывают существенный рост содержания синтезированной фазы β -SiC с 64 % при $W = 12$ кДж до 95 % при $W = 28$ кДж при практически неизменных размерах ОКР 50÷60 нм. При этом кристаллическая структура карбида кремния характеризуется достаточно низким уровнем внутренних микроискажений $\Delta d/d$, особенно в условиях низкой энергетики процесса. Достаточно очевидно и понятно, что рост содержания β -SiC обусловлен повышающейся степенью ионизации прекурсоров и более полным протеканием плазмохимического синтеза. 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.

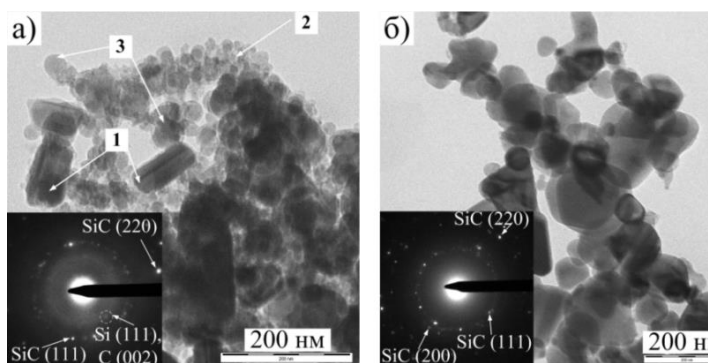


Рис. 15. ТЕМ-снимки продуктов, полученных при а – $W = 28$ кДж, б – $W = 12$ кДж

По ТЕМ-снимкам и картинам SAED на рис. 15 видно, что в продукте низкоэнергетического процесса ($W = 12$ кДж) (рис. 15,а) в большом количестве присутствуют наночастицы Si и C (2, 3). Более крупные частицы β -SiC правильных форм 1 по размерам сопоставимы с такими же частицами продукта высокоэнергетического процесса ($W = 28$ кДж) (рис. 15,б), в котором практически отсутствует нанодисперсная фракция Si и C. Об этом свидетельствуют и гисто-

граммы распределения по размерам частиц SiC, построенные по серии аналогичных ТЕМ-снимков продуктов ПДС при разных W (рис. 16) Они близки к нормальному закону рас-

пределения, незначительно отличаются по форме и показывают небольшое увеличение среднего размера, сопоставленного с размерами ОКР при $W > 20$ кДж.

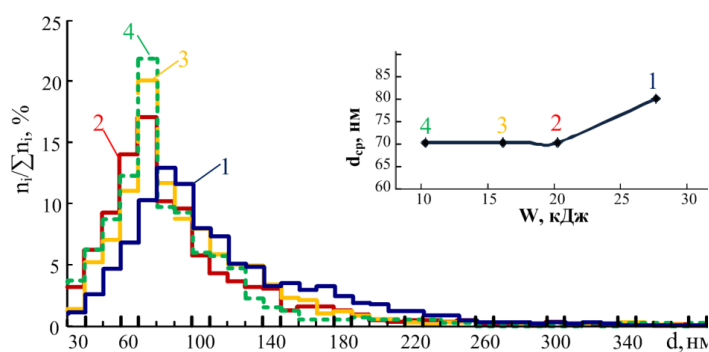


Рис. 16. Гистограммы распределения частиц по размерам (свободная струя)

при сохранении закономерности роста с увеличением W . Наиболее вероятной причиной этого является осаждение синтезированного SiC на поверхности медной преграды вследствие быстрого охлаждения на начальном этапе взаимодействия. 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). Это обеспечивает рост кристаллов и, соответственно, увеличение средних размеров ОКР фазы β -SiC, как это видно в табл. 3, в сравнении с размерами в случае свободного течения. При этом максимальным размерам ОКР, получаемым при наибольшей W , соответствует, согласно РСА, минимальный уровень микроискажений $\Delta d/d$ и дефектности кристаллической структуры β -SiC.

Этот ожидаемый результат дает возможность использования получаемых субмикронных монокристаллов β -SiC в качестве основы для изготовления элементов наноструктурной электроники. ТЕМ-снимки на рис. 17 еще раз демонстрируют монокристаллическое строение кристаллов карбида кремния «идеальной» формы, размеры которых изменяются от порядка 10 нм до порядка 100 нм, вплоть до 500÷800 нм. Изменение среднего размера кристаллов в зависимости от W показывают гистограммы близкого к нормальному закона распределения по размерам и обобщающий график зависимости $d_{ср}(W)$ (рис. 18), построенные по серии аналогичных микроснимков.

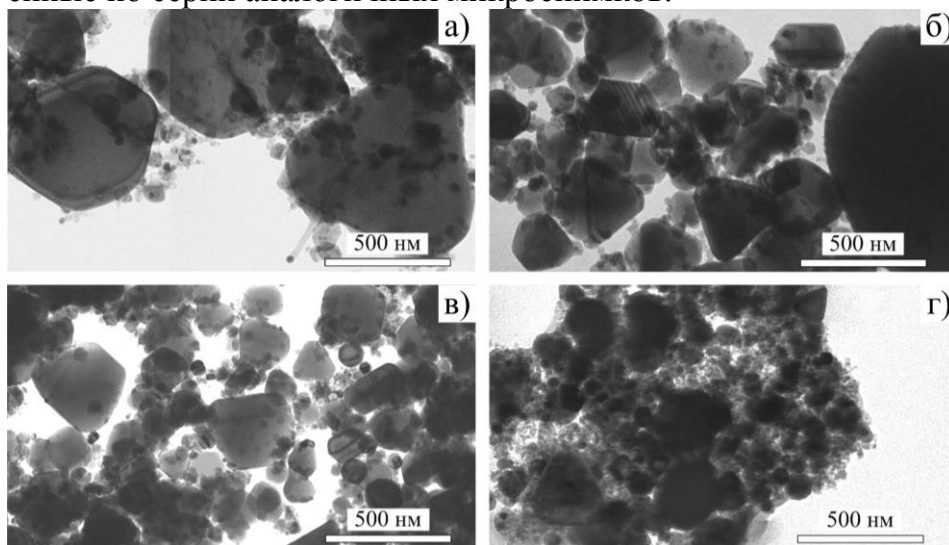


Рис. 17. ТЕМ-снимки продуктов, полученных при: а – $W = 30$ кДж, б – $W = 19$ кДж, в – $W = 13$ кДж, г – $W = 10$ кДж в импактной струе

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

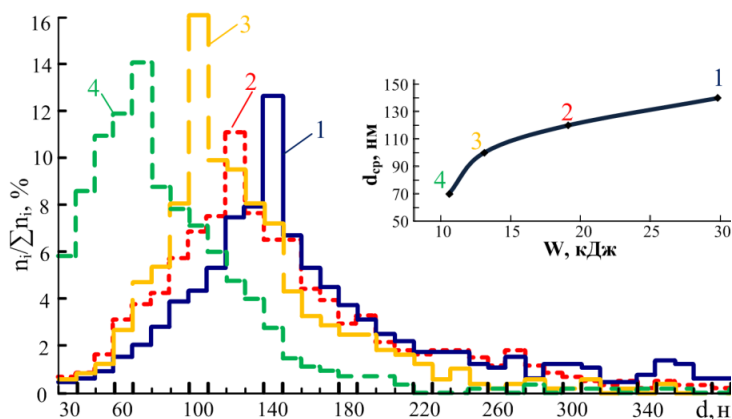


Рис.18. Гистограммы распределения частиц по размерам (импактная струя)

разом, 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 нанок капель синтезированного материала и способствует росту кристаллов.

На рис. 19,б приведены основные результаты PCA продуктов, полученных при разных p_0 , в виде зависимостей процентного содержания β -SiC, Si и C. Видно, что максимальный выход β -SiC достигается при $p_0 = 1,5$ атм и составляет почти 99,0%. При этом средний размер ОКР или кристаллитов этой требуемой фазы равен 43 нм, т.е. является минимальным среди всех рассмотренных вариантов. Таким образом, режим ПДС со свободной струей при $U_{зар} = 3,0$ кВ, $C = 6,0$ мФ, $I_m = 102,6$ кА, $P_m = 116$ МВт, $W = 14,8$ кДж, соотношении Si:C – 3,0:1 и $p_0 = 1,5$ атм можно считать близким к оптимальному относительно предельно высокого выхода нанодисперсной фазы β -SiC.

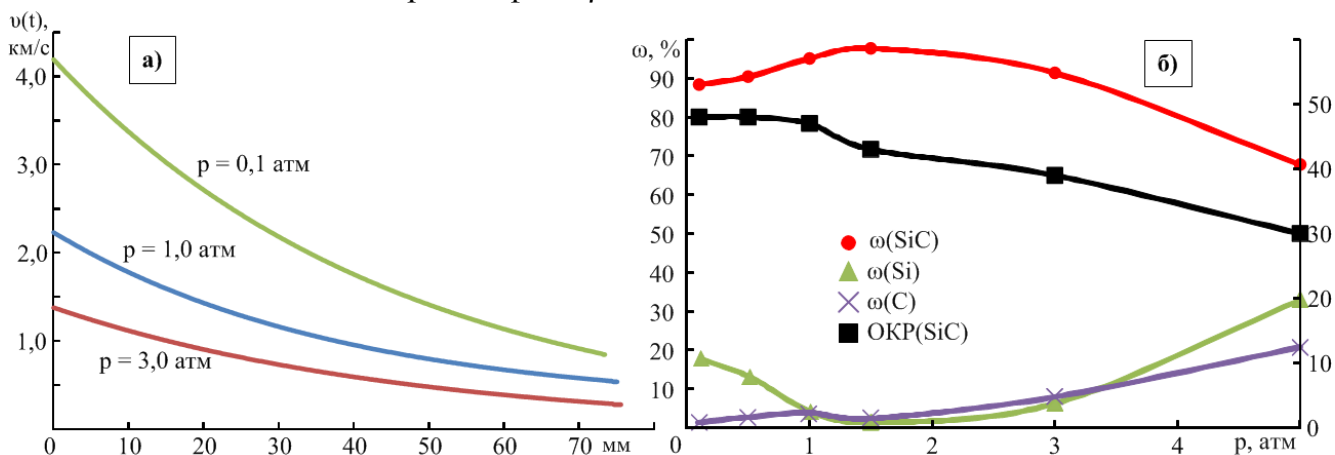


Рис. 19. Графики скорости истечения плазменной струи при разном p

При низком внешнем давлении p_0 порядка 0,1 атм содержание карбида кремния в продукте снижается до ~ 90 % из-за повышения скорости плазменной структуры 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, который присутствует на ТЕМ-снимках (рис. 20,а). Увеличение давления p_0 более 1,5-2,0 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 ча-

размер частиц порошка. В экспериментах по исследованию влияния этого фактора, плотность аргона варьировалась за счет изменения начального давления p_0 в камере-реакторе от 0,1 атм до 5,0 атм при комнатной температуре. Высокоскоростная видеосъемка истечения плазменной струи в свободное пространство показала, что с ростом p_0 сильно уменьшается начальная скорость струи на срезе УК $v(t)$ и степень ее затухания в пространстве, как это видно на рис. 19,а. Таким об-

стиц прекурсоров (рис. 20,в). Исключить этот искусственный фактор, по-видимому, можно увеличением габаритов КР. При $p_0 = 1,5$ атм наблюдается достаточно высокое качество продукта, состоящего практически исключительно из монокристаллов характерной для β -SiC формы, размеры которых составляют диапазон от 10 до 150 нм при среднем размере 40-50 нм, как это видно на ТЕМ-снимке рис. 20,б.

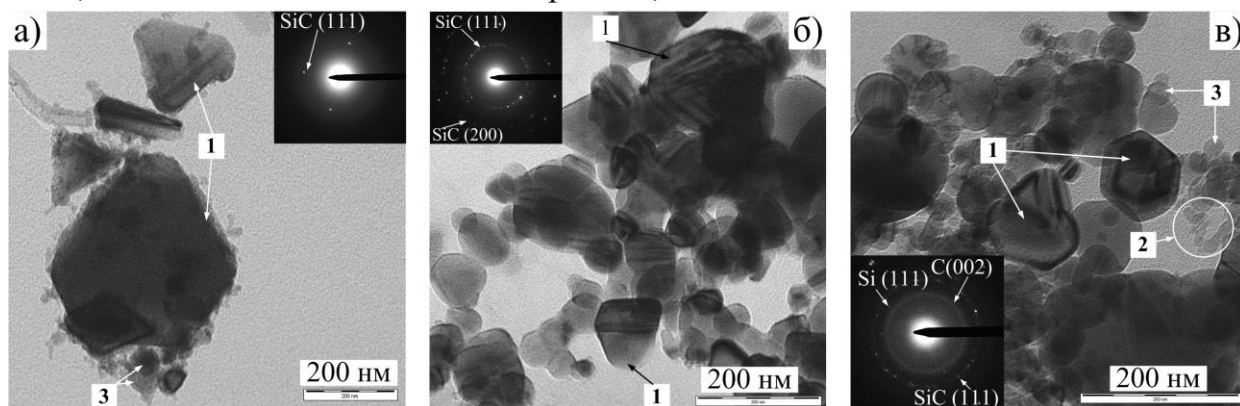


Рис.20. ТЕМ-снимки продуктов, полученных при: а – $p = 0,1$ атм, б – $p = 1,5$ атм, в – $p = 5,0$ атм

Очевидно что 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 °C до $+75$ °C при прочих одинаковых и близких к оптимальным параметрах системы: $U_{\text{зар}}$, C , p_0 , I_m , P_m , W .

Табл. 4. Результаты PCA

t_0 , °C		SiC	Si	C
-25	ω , %	77,0	11,8	11,2
	ОКР, нм	33	44	15
25	ω , %	81,9	8,2	9,8
	ОКР, нм	71	68	17
75	ω , %	91,2	3,8	5
	ОКР, нм	96	86	19

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в табл. 4, в соответствии с известными представлениями увеличение t_0 приводит к заметному повышению содержания β -SiC и росту средних размеров ОКР этой фазы. Последовательное увеличение количества правильных по форме нанокристаллов SiC и рост их размеров вплоть до субмикронных хорошо видны из сравнения ТЕМ-снимков на рис. 21. Особенности изменения гранулометрического состава и уве-

личение средних размеров кристаллитов SiC при хорошем соответствии с данными по размерам ОКР с ростом t_0 показывают гистограммы распределения по размерам, построенные по данным ТЕМ и приведенные на рис. 22.

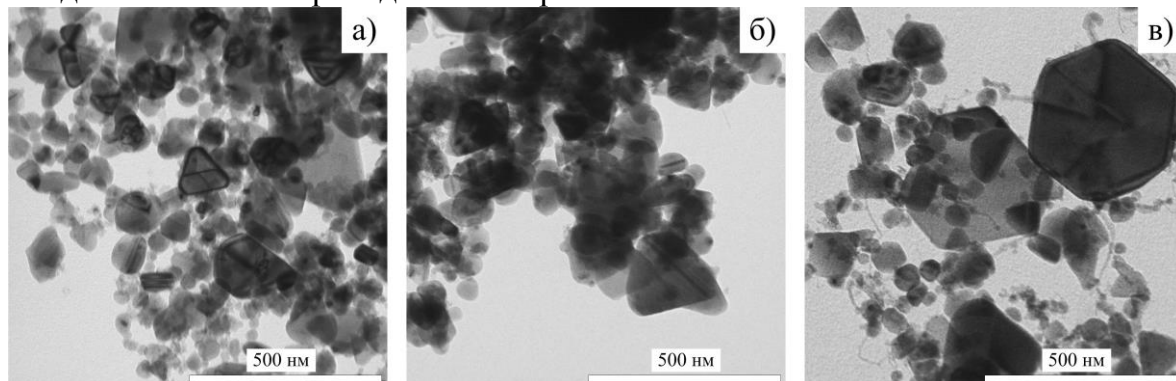


Рис. 21. ТЕМ-снимки продуктов, полученных при: а – $t_0 = -25$ °C, б – $t_0 = 25$ °C, в – $t_0 = 75$ °C

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

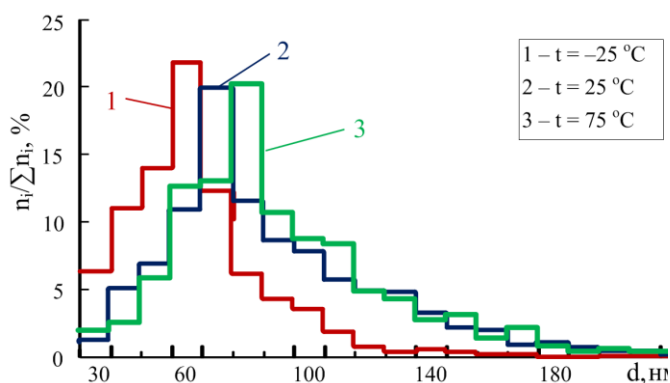


Рис. 22. Гистограммы распределения частиц по размерам

ТЕМ-снимков (рис. 23), полученных в свете рефлексов (220) и (111). Для условий синтеза при $t_0 = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ экстинкционные контуры в телах кристаллитов имеют искаженные очертания в отличие от практически идеальных геометрических очертаний контуров в таких частицах, полученных в условиях повышенных температур.

С целью определения полупроводниковых характеристик продукта ПДС были проведены оптические исследования образцов методом спектроскопии диффузного отражения. Полученные зависимости коэффициента отражения R от длины волны λ были проанализированы посредством классической функции Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)$, на основе которой построена зависимость функции $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$, где $h\nu$ – энергия светового потока. В результате рассчитаны значения ширины запрещенной зоны для SiC, полученного при температуре КР $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_{g1} = 3,81\text{ эВ}$ и для SiC, полученного при температуре КР $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_{g2} = 3,52\text{ эВ}$. Различие в величине E_g напрямую связано со средним размером частиц продукта и разным уровнем дефектности материалов. Таким образом, 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.

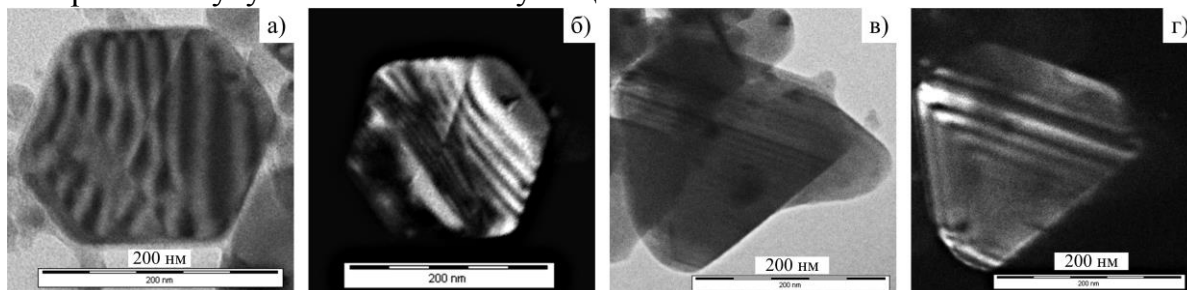


Рис. 23. ТЕМ-снимки продуктов, полученных: а, б – при $-t_0 = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$, в, г – $t_0 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

В пятой главе приведены результаты поисковых экспериментальных исследований по практическому применению порошков SiC плазмодинамического синтеза в качестве сырьевой основы и легирующей добавки для получения объемных керамических материалов методом искрового плазменного спекания (SPS). Этот самый передовой метод характеризуется минимальным временем протекания процесса и возможностью получения материа-

ла с субмикронной микроструктурой, высокой плотностью и твердостью. Основные режимные параметры выбраны на основе анализа литературных данных по получению аналогичных керамических материалов методом SPS. Одновременное прессование и спекание производилось в вакууме в графитовых прессформах между графитовыми пуансонами диаметром 15 мм под давлением $p_{SPS} = 60$ МПа. Нагрев навески исходного порошка массой 2 г со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $T_{SPS} = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивался за счет протекания по прессовке (пуансонам, сжатому порошку и матрице прессформы) нарастающего до 5 кА импульсного однополярного тока. После изотермической выдержки длительностью $\Delta t_{SPS} = 10$ мин при T_{SPS} греющий ток отключался и прессовка естественно охлаждалась под давлением p_{SPS} , которое снималось после снижения температуры до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Длительность всего процесса получения керамического образца не превышала ~ 30 мин.

Проведено несколько серий экспериментов с использованием разных по составу порошков на основе коммерческого порошка гексагонального SiC марки F1200 со средним размером частиц 3 мкм ($\text{SiC}_{\text{ком}}$) и кубического SiC плазмодинамического синтеза ($\text{SiC}_{\text{плазм}}$) со средним размером монокристаллических частиц 70 нм, а также легирующих добавок, в частности, порошкообразных смесей Al+B+C. Сравнение основных данных этих экспериментов, приведенных в табл. 5, показывает, что использование только SiC плазмодинамического синтеза даже при относительно низкой температуре спекания $T_{SPS} = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивает получение более плотной керамики с более высокой микротвердостью $H_{\text{ср}} = 5,71 \pm 0,3$ ГПа, по сравнению с характеристиками керамики из коммерческого SiC (п.п. 1 и 2 табл. 5). Из сравнения SEM-снимков на рис. 24,а и б видно, что керамический материал из синтезированного кубического 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.

Табл. 5. Параметры цикла экспериментов по компактированию

№	Прекурсоры	Параметры спекания				ρ , г/см ³	ρ , % теор.	$H_{\text{ср}}$, ГПа
		T, $^{\circ}\text{C}$	p, МПа	$\Delta T/\Delta t$, К/мин	$t_{\text{выд}}$, мин			
1	$\text{SiC}_{\text{ком}}$	1800	60	100	10	2,250	70,0	$1,40 \pm 0,5$
2	$\text{SiC}_{\text{плазм}}$					2,635	82,4	$5,71 \pm 0,3$
3	$\text{SiC}_{\text{ком}}:\text{SiC}_{\text{плазм}} = 0,95:0,05$					2,330	73,1	$2,20 \pm 0,6$
4	$\text{SiC}_{\text{ком}} + \text{Al}(4\%) + \text{B}(2\%) + \text{C}(2\%)$					3,030	94,6	$22,8 \pm 0,3$
5	$\text{SiC}_{\text{ком}}:\text{SiC}_{\text{плазм}} = 0,80:0,20 + \text{Al}(4\%) + \text{B}(2\%) + \text{C}(2\%)$					3,060	95,0	$23,4 \pm 0,3$
6	$\text{SiC}_{\text{плазм}} + \text{Al}(4\%) + \text{B}(2\%) + \text{C}(2\%)$					3,120	98,5	$25,9 \pm 0,3$

Результаты экспериментов подтвердили известную возможность повышения характеристик керамики из низкодисперсного сырья, в частности коммерческого SiC, путем введения небольшого количества (около 5 %) ультрадисперсного порошка плазмодинамического синтеза, который заполняет пространство между крупными частицами и обеспечивает снижение пористости керамики (п. 3, табл. 5). Наиболее существенный эффект повышения физико-механических характеристик SiC-керамики на основе низкодисперсного SiC, его смеси с высокодисперсным кубическим SiC и при использовании только кубического SiC плазмодинамического синтеза достигается за счет известного способа введения в исходную шихту добавок Al (4 %) + B (2 %) + C (2 %) (п.п. 4, 5, 6 табл. 5). При спекании при температуре $T_{SPS} = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ они, предположительно, обеспечивают появление жидкой фазы, образование межзеренных граничных слоев и консолидацию зерен SiC, подавляя процесс термической рекристаллизации. На SEM-снимках шлифов этих образцов на рис.

24, в и г видно образование низкопористой и более плотной микроструктуры керамики как в случае использования коммерческого SiC, так и в случае применения синтезированного SiC. В обоих случаях размеры зерен керамики сопоставимы с размерами частиц исходных порошков. Поэтому можно утверждать, что наиболее высокие характеристики, указанные в п. 6 табл. 5 обусловлены в основном сохранением субмикронной структуры керамики. Однако не следует исключать и влияния сохранившейся фазы SiC кубической сингонии, физико-механические свойства которой могут превосходить свойства гексагонального SiC.

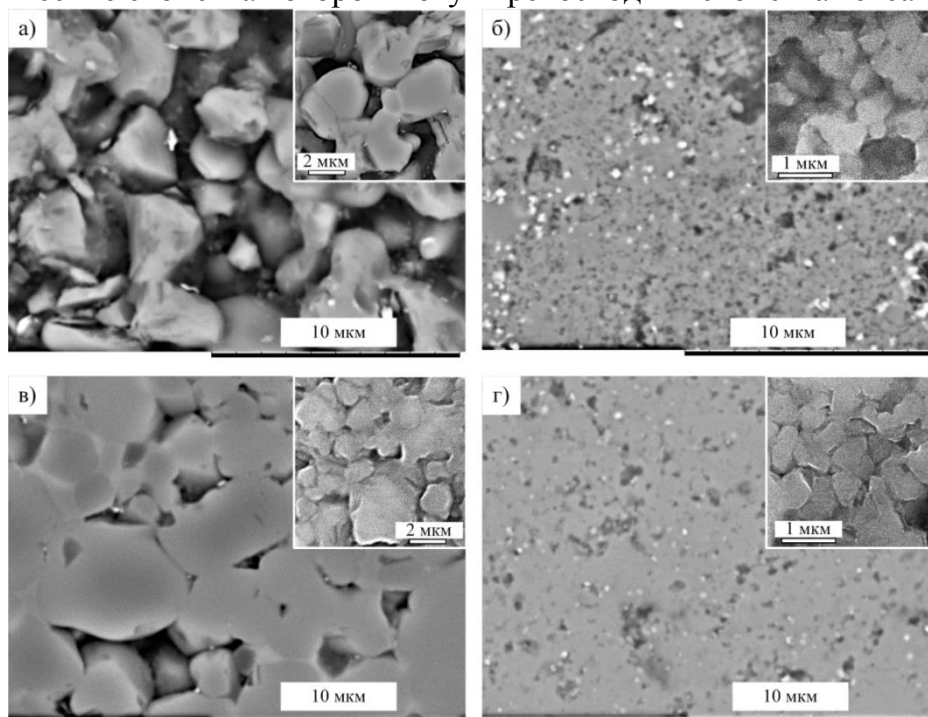


Рис. 24. SEM-снимки шлифов поверхности керамических образцов, полученных из коммерческого материала (а, в) и продукта плазмодинамического синтеза (б, г) без спекающих добавок (а, б) и со спекающими добавками (в, г)

В заключение проведено исследование теплопроводности керамических образцов методом лазерной вспышки. По полученным данным, использование безоксидных спекающих добавок позволяет значительно повысить коэффициент теплопроводности во всем интервале исследуемых температур до 800 °С. В частности, при температуре 27 °С зафиксированы значения $\lambda = 73$ Вт/м·К для образца с добавкой Al-B-C и $\lambda = 54$ Вт/м·К для образца с добавкой Al₂O₃-Y₂O₃. Полученные значения коэффициента теплопроводности 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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 $R_0 = 8500 \text{ Ом}$.

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

5) Определено влияние соотношения прекурсоров на фазовый состав продукта синтеза. Оптимальным является массовое соотношение прекурсоров $\text{Si:C} - 3,0:1$

6) Получены экспериментальные зависимости фазового и гранулометрического состава продукта от условий внешней газообразной среды КР (давления и температуры). Максимальное содержание фазы $\beta\text{-SiC}$ достигается при давлении и температуре КР $p_0 = 1,5 \text{ атм.}$ и $t_0 = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\sim 3,5$ до $\sim 3,8 \text{ эВ}$.

8) Экспериментально показана возможность компактирования продукта ПДС методом искрового плазменного спекания и получения плотной керамики ($p = 98,5 \%$) с высокой твердостью ($H_{\text{ср}} = 25,9 \text{ ГПа}$).

9) Определены оптимальные условия получения керамических образцов на основе карбида кремния с высокими физико-механическими характеристиками: давление $p = 60 \text{ МПа}$, температура $T = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева $\Delta T/\Delta t = 100 \text{ К/мин.}$, время выдержки $\Delta t = 10 \text{ мин.}$, 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 $70 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, что упрощает проблему теплоотвода и позволяет повысить мощность электротехнических устройств.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, Вып. 2. – С. 15-20.
2. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Влияние энергетики плазмодинамического синтеза в системе Si-C на фазовый состав и дисперсность продукта // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 1-2. – С. 34-39.
3. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Ультрадисперсный карбид кремния: плазмодинамический синтез и управление характеристиками продукта // Химическая технология. – 2015. – № 6. – С. 321-325.
4. Nikitin D.S., Sivkov A.A., Pak A.Y. The plasmodinamic syntesis of silicon carbide // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 12/2. – С. 228-231.
5. Никитин Д.С., Сивков А.А. Плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния и управление характеристиками продукта // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 12/3. – С. 299-303.
6. Никитин Д.С., Сивков А.А. Плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния и возможность изменения характеристик продукта // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2013. – № 3(25). – С. 80-82.
7. Никитин Д.С., Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния и влияние уровня энергии на характеристики продукта

синтеза // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 24. – С. 65-67.

8. Сивков А.А., Пак А.Я., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Шаненков И.И. Синтез ультрадисперсных фаз на основе углерода и азота // Нанотехника. – 2012. – № 4(32). – С. 39-44.

9. Сивков А.А., Пак А.Я., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Шаненков И.И. Плазмодинамический синтез нанокристаллических структур в системе C-N // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8, № 7-8. – С. 62-65.

10. Никитин Д.С., Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Влияние энергетических параметров процесса плазмодинамического синтеза в системе Si-C на характеристики ультрадисперсного продукта [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 1-4. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/106-7761>

Статьи в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus

11. Sivkov A., Nikitin D., Shanenkov I., Ivashutenko A., Rakhmatullin I., Nassyrbayev A. Optimization of plasma dynamic synthesis of ultradispersed silicon carbide and obtaining SPS ceramics on its basis // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 79. – P. 123-130.

12. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Direct plasmadynamic synthesis of ultradisperse silicon carbide // Technical Physics Letters. – 2013. – V. 39(1). – P. 105-107.

13. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis // Journal of Superhard Materials. – 2013. – V. 35(3). – P. 137-142.

14. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si-C system on the product phase composition and dispersion. – 2015. – Nanotechnologies in Russia. – V. 10(1-2). – P. 34-41.

Авторские свидетельства и патенты

15. Патент на изобретение № 2559510 РФ. С30В 29/36. Способ синтеза нанокристаллического карбида кремния / Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Заявка № 2014114078. Приор. 09.04.2014. Зарег. 14.07.2015.

Материалы конференций

16. Никитин Д.С., Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния // Международная научная конференция «Плазменные технологии в исследовании, модификации и получения материалов различной физической природы». – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012 – С. 339-341.

17. Никитин Д. С. , Сивков А. А. Плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния и возможность изменения характеристик продукта // Физическое материаловедение: сборник материалов VI Международной школы с элементами научной школы для молодежи. – Тольятти: ТГУ, 2013. – С. 66-68.

18. Nikitin D.S., Sivkov A.A. The plasmadynamic synthesis of nanodispersed silikon carbide and the product characteristics management // Energy Fluxes and Radiation Effects: Book of Abstracts of International Congress. – Tomsk: Publishing House of IOA SB RAS, 2014. – P. 408.

19. Никитин Д.С., Сивков А.А. О влиянии энергии плазменной струи на продукт плазмодинамического синтеза в системе Si-C // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VII Ставеровские чтения: труды научно-технической конференции. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2015. – С. 27-30.

20. Никитин Д.С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук: Сборник трудов. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – С. 171-188.