

КУЗНЕЦОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
НАПРАВЛЕННОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ
УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

**Специальность 05.02.01 – материаловедение
(машиностроение)**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2004

Научный руководитель:

доктор технических наук Брантов Сергей Константинович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Татарников Олег Вениаминович

кандидат технических наук Курлов Владимир Николаевич

Ведущая организация – ФГУП НИИ Электроугольных изделий

Защита состоится 6 октября 2004 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д212.141.04 при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул.2-я Бауманская, д.5.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью организации, просим высылать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана.

Телефон для справок: 267-09-63.

Автореферат разослан 2 сентября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н., доц.

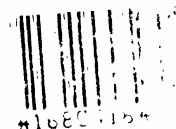


В.И. Семенов

© Кузнецов Н.Н., 2004.

© Институт физики твердого тела РАН, 2004.

© Институт проблем химической физики РАН, 2004.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

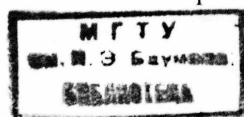
Актуальность темы. Расширение круга проблем, стоящих перед современными электроникой, энергетикой, машиностроением, полупроводниковой металлургией, и их усложнение рожают новые задачи в области синтеза материалов с уникальными физико-химическими и механическими свойствами. Композиционные материалы на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

Промышленность нуждается в недорогих резистивных нагревателях, способных работать на воздухе при температурах, превышающих температуры эксплуатации хромоникелевых сплавов.

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

Чрезвычайно перспективна разработка дешевых солнечных элементов удовлетворительного качества со структурой слой поликремния – подложка из силицированной углеродной сетки. Прогнозируемый годовой уровень производства солнечных фотоэлектрических модулей составит 3000 МВт в 2010 году. Этот показатель может быть достигнут лишь при условии существенного снижения стоимости 1 Вт установленной мощности солнечных батарей.

Целью работы является исследование новых технологических процессов получения крупногабаритных изделий на основе силицированных углеродистых материалов, их структуры и характеристик, разработка опытно-промышленного оборудования на основе подобных изделий, создание технологии получения слоев поликремния на поверхности углеродной сетки, исследование структурных, электрофизических и оптических свойств материалов данного класса.



Новизна и научная значимость работы заключаются в следующем:

- исследована кинетика силицирования углеродных волокон как в текстильной форме ткани, так и в форме нитей;
- получена температурная зависимость проводимости материала и определен ее механизм;
- исследована тонкая структура силицированных углеволокон;
- доказано, что неомичность внешних контактов к нагревателям на основе силицированных углеволокон для установок термического расщепления графита позволяет обеспечивать темп нагрева до 2500 град/с при относительно низкой температуре;
- впервые получены ориентированные слои поликремния на поверхности углеродной сетки по способу двух формообразующих элементов.

Практическая значимость результатов:

- созданы установка и технология получения профильных изделий на основе силицированных углеволокон в форме труб;
- разработана и внедрена в производство мобильная установка для получения термически расщепленного графита в полевых условиях;
- созданы опытная установка и технология получения слоев кремния солнечного качества на сетчатых подложках, выработаны технические требования для разработки промышленной аппаратуры.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Структура и фазовый состав кремний-углеродного композиционного материала определяются типом исходных углеродных волокон, степенью их модифицирования пироуглеродом и продолжительностью контакта с расплавом. От температуры синтеза эти данные не зависят.
2. Комплексное решение задач по технологии получения резистивных нагревателей на основе силицированных углеволокон и исследованию их характеристик открывает перспективы создания нового класса термостойких резистивных материалов, способных заменить материалы на основе платины.
3. Мобильная установка для получения графитового терморасщепленного графитового сорбента может стать базовой для МЧС РФ при условии доработки систем нанесения сорбента на загрязненную поверхность и съема адсорбированных продуктов.
4. Непрерывное выращивание ориентированных слоев кремния на поверхности углеродной сетчатой ткани позволяет получать композиционный планарный полупроводниковый материал с характеристиками, соответствующими требованиям к кремнию солнечного класса.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и формировании направлений исследований, непосредственном участии во всех этапах работы, систематизации, интерпретации и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций к печати. Все результаты, изложенные в диссертации, получены совместно с авторами опубликованных работ.

Апробация работы. Основное содержание работы отражено в 5 публикациях. В ходе выполнения работы ее результаты докладывались на Второй Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологии получения легированных кристаллов кремния («Кремний-2000»), объединенном семинаре РАН и ОАО «Русский Алюминий», Всероссийском Совещании «Выращивание кристаллических изделий способом Степанова, пластичность и прочность кристаллов» (Санкт-Петербург, 2003), Всероссийской школе – семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка, 2003).

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и выводов по каждой главе, общих выводов по диссертации, списка литературы и приложений. Диссертация включает 120 страниц текста, сопровождаемого 45 рисунками, 9 таблицами, и 99 литературных ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, формулируются ее цели и задачи, приведены основные результаты, отмечена их новизна, научное и практическое значение, освещена апробация работы, кратко изложено содержание основных разделов диссертации.

В первой главе содержатся обзор литературы по углеграфитовым материалам, материалам, контактирующим с расплавом кремния и методам получения композиционных кремний-углеродных материалов и изделий, включая обзор технологических схем выращивания листового кремния солнечного класса на подложках.

Приведенные сведения показывают, что практически единственным путем получения технически ценных композиционных кремний-углеродных материалов остаются керамическая технология и силицирование графитов.

В литературе отсутствуют современные данные по электрофизическим параметрам материалов на основе силицированных углеволокон и термически расщепленного графита (ТРГ).

До появления настоящей работы нигде в мире не были разработаны мобильные установки для получения графитового терморасщепленного сорбента.

Несмотря на значительный научно-технологический задел в области выращивания слоев кремния по способу двух формообразующих элементов (ДФЭ), полученные результаты не позволили обеспечить как качество материала, так и технико-экономические показатели, необходимые для промышленного использования технологии.

Во второй главе рассмотрены физико-химические основы контактного взаимодействия расплавленного кремния с углеграфитовыми материалами с целью анализа возможности прогнозирования состава и свойств получаемых композиционных материалов, а также характеристика получаемых композиционных материалов, включая их электрофизические свойства.

В экспериментах использовались УВМ из гидратцеллюлозного сырья: материалы на основе текстильной нити и вискозного корда, в различной степени модифицированные пироуглеродом. Для получения кремний-углеродного композита исходная лента из УВМ протягивалась с постоянной скоростью через зону нагрева, где пропитывалась расплавленным кремнием, подаваемым из графитового тигля при помощи капиллярного питателя. Впоследствии исследовались участки, находившиеся во время остановки в контакте с расплавом. Протяженность зоны расплава определялась уровнем жидкого кремния в тигле, который контролировался визуально с точностью 2–3 мм. Температура расплава в тигле не превышала 1550 °С. Плотность образцов композита и исходных тканей определялась путем гидростатического взвешивания. Содержание свободного углерода в композите измерялось по потере веса измельченных образцов, прокаливаемых на воздухе до достижения постоянного веса. Исследование структуры образцов и измерение толщины слоев SiC, образующихся на поверхности углеволокон, проводилось по электронным и оптическим микрофотографиям поперечных шлифов.

Формирование углеродно-карбидокремниевой составляющей композита происходит в области контакта УВМ с расплавом в результате совместного протекания процессов пропитки и карбидообразования. В материалах на основе гидратцеллюлозных волокон диаметром 8 мкм с низким содержанием пироуглерода скорость пропитки достаточна, чтобы обеспечить разделение нитей на единичные волокна, «плавающие» в расплаве. В этом случае в тече-

ние 8–10 мин контакта образуется кремний-карбидокремниевый материал с приблизительно равным содержанием компонентов и остаточным содержанием свободного углерода менее 1 мас. %.

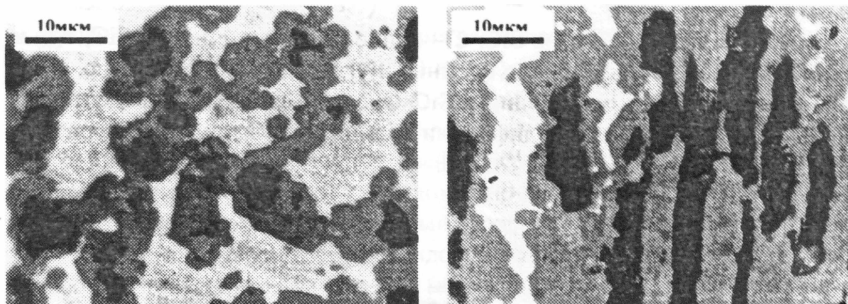


Рис. 1. Микрофотографии структуры силицированных УВМ на основе вязкого корда с содержанием пироуглерода 10 мас. % (характер контраста черное – углерод, светло-серое – кремний, темно-серое – карбид кремния)

Модифицирование УВМ пироуглеродом затрудняет процесс разделения волокон нити расплавом. При достижении 60%-ного силицирования слои карбида кремния начинают перекрываться: увеличение эффективных диффузионных барьеров приводит к замедлению процесса карбидообразования, который в этом случае также полностью завершается, но за 15–20 мин. УВМ на основе вязкого корда с содержанием пироуглерода на уровне 10–25 мас. % в меньшей степени смачиваются расплавом, вследствие чего в кремниевой матрице образуются поры, неплотно заполненные углеволокнами. В пропитавшейся области нити волокна объединены в группы со степенью превращения 0,7–0,9, а в целом по образцу степень превращения не превышает 0,7 (рис. 1). При повышении содержания пироуглерода свыше 25% смачиваемость УВМ возрастает. Это приводит к образованию структуры, образованной сплошной матрицей и сцепленными между собой пироуглеродом волокнами.

Экспериментальные данные по зависимости степени силицирования УВМ от времени контакта с расплавом были сопоставлены с расчетными данными (рис. 2), полученными в результате анализа модели, предложенной группой авторов [63]. Углеродное волокно представляется идеальным гладким стержнем, окруженным расплавом кремния. Рост карбидокремниевой фазы происходит внутрь волокна, причем определяющей стадией процесса считается диффузия кремния в SiC. В этом слу-

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

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

x – толщина растущего слоя SiC, C – концентрация кремния в SiC, V_{SiC} и V_C – мольные объемы карбида кремния и углерода соответственно, D_{Si} – коэффициент диффузии кремния в SiC. Экспериментально определенный в работе [63] коэффициент диффузии кремния в SiC при силицировании углеволокон составляет $3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

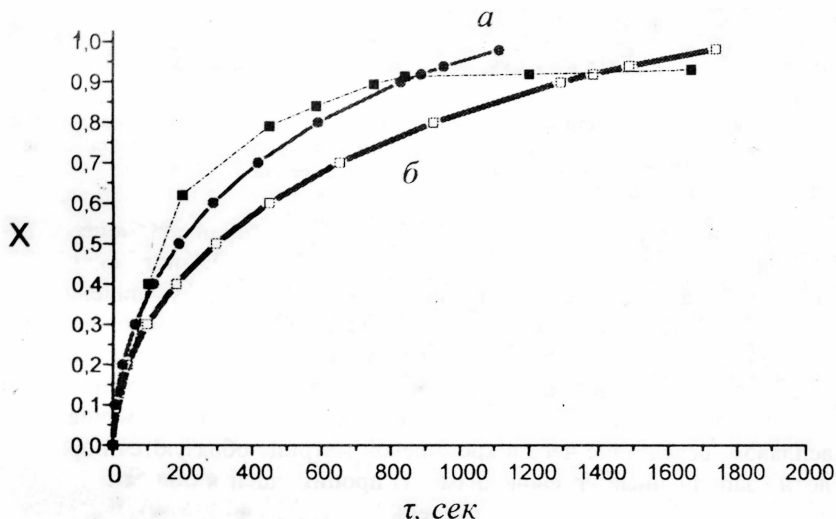


Рис. 2. Рассчитанные зависимости степени силицирования углеволокон X от времени контакта τ . (а) – волокна диаметром 8 мкм, (б) – 10 мкм. Пунктирной линией показана экспериментальная зависимость для УВМ на основе графитированной текстильной нити с содержанием пироуглерода 8 мас. %

Решением приведенного уравнения с граничными условиями, задающими значение концентрации кремния в SiC на поверхности УВМ и в расплаве, является выражение:

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

где r_0 – радиус исходного волокна, $\tau(r_0) = \frac{r_0^2}{4\beta}$ – время полного превращения цилиндрического углеволокна в карбид кремния, $X = \frac{r_0^2 - (r_0 - x)^2}{r_0^2}$

– степень силицирования (x – толщина растущего слоя SiC).

На микрофотографии (рис.1) видны частично силицированные углеволокна. Исходный диаметр волокон составлял 10 мкм. Каждая из нитей углеткани содержит 3000–4000 волокон. После завершения процесса карбидообразования образуется крайне неоднородный композиционный материал, сформированный карбидокремневыми волокнами (по центру каждого из них проходит графитовый сердечник) в кремниевой матрице.

Прямые измерения термозондом показывают, что волокна SiC обладают n -типом проводимости, что может быть вызвано легированием их азотом из исходных углеволокон, а матрица кремния p -типом проводимости (обусловленной легированием бором исходной шихты). Это означает, что материал насыщен p - n переходами, площадь которых может быть примерно оценена как 5–10 м² на 1 см³ объема материала.

Измерения электросопротивления материала проводились 4-зондовым методом по стандартной методике Lock-in при фиксированном значении переменного тока (1 мА, 20 Гц). Переменное напряжение потенциальных контактов измерялось как функция температуры образца.

На рис. 3а приведены температурные зависимости сопротивления материала до окисления (кривая 1) и после окисления свободного углерода (кривая 2). Практически полное совпадение кривых 1 и 2 доказывает, что свободный углерод вносит крайне незначительный вклад в проводимость. На рис. 3б приведены температурные зависимости электросопротивления двух образцов композиционного материала, полученные на постоянном токе в интервале температур от комнатной до превышающей точку плавления кремния (1412 °С). Различие абсолютных значений электросопротивления объясняется разницей в фазовом составе образцов. Важно, что оба образца демонстрируют увеличение сопротивления с ростом температуры до 1000 °С аналогично измерениям на переменном токе (рис.3а). Свыше 1000 °С сопротивление образца №1 начинает снижаться. Образец №2 имеет меньшее сопротивление и его максимум приходится на температуру 1100 °С. В интервале температур 1300 °С – 1400 °С на температурной зависимости сопротивления образца №2 наблюдается плато. Катастрофическое падение сопротивления начиная с температуры 1420 °С является следствием плавления свободного кремния.

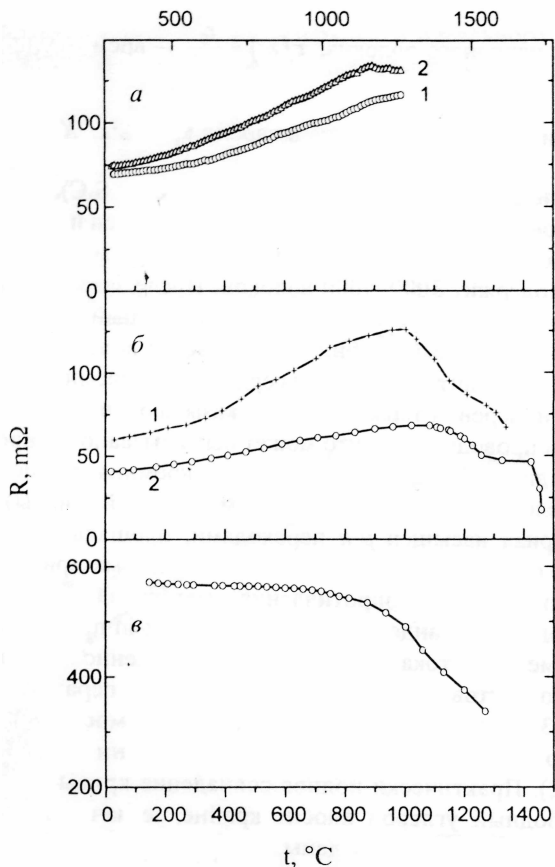


Рис. 3. Температурная зависимость электрического сопротивления композиционного материала, измеренная на переменном и постоянном токе (*а* и *б*, соответственно); *1* – сопротивление образцов композиционного Si-C-SiC материала, *2* – сопротивление тех же образцов после окисления свободного углерода; *в* – температурная зависимость электросопротивления карбидокремниевое скелета

Для дальнейшего исследования механизма проводимости материала свободный кремний был удален в смеси кислот HF/HNO_3 . Температурная зависимость электросопротивления карбидокремниевое “скелета” материала приведена на рис.3в. В диапазоне температур от 20 °С до 1000 °С его сопротивление существенно превышает сопротивление композита. Это означает, что проводимость материала определяется матрицей кремния. После 1000 °С сопротивление SiC резко падает.

Свыше 1000 °С сопротивление в обеих системах: в каркасе SiC и в кремниевой матрице начинает снижаться. Были проанализированы два вероятных механизма снижения сопротивления. Возможно, что с возрастанием температуры активируются межзонные переходы в кремниевой матрице. Известно, что концентрация свободных носителей в нелегированном кремнии $n=p=10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $T=950 \text{ °C}$. Экстраполяция этих данных к $T=1100 \text{ °C}$ дает двукратное увеличение n и p . Таким образом, возбуждение междзонных переходов в запрещенной зоне кремния может быть причиной снижения сопротивления материала при температуре свыше 1000 °С.

Другой возможной причиной является изменение проводимости волокон SiC с возрастанием температуры. Снижение сопротивления каркаса SiC относительно невелико. Грубая оценка энергии активации дает значение $E_a \approx 0.1 \text{ eV}$. Эта энергия соответствует уровню азота в запрещенной зоне SiC. Тепловое возбуждение электронов, полученных от донорной примеси азота, снижает электросопротивление каркаса SiC. В результате температурная зависимость сопротивления композиционного материала может быть интерпретирована в рамках модели двух независимых параллельных резисторов.

Оценка сопротивления композиционного материала свыше 1100 °С находится в рамках хорошего согласия с экспериментом. Кроме того, легко определить максимумы сопротивления в образцах с различным содержанием кремния (рис.3б) в рамках этой модели. В случае доминирующих межзонных переходов в матрице кремния эти максимумы сопротивления должны находиться при тех же температурах.

При относительном плато свыше 1300 °С (рис. 3б, кривая 2) можно предположить, что это является результатом определенных флуктуаций в матрице кремния вблизи точки его плавления.

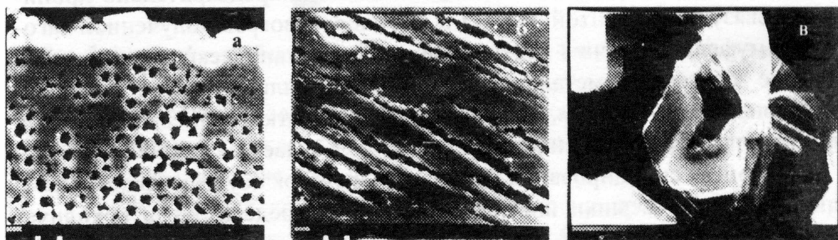


Рис. 4. Микроструктура композиционного материала после удаления углеродной фазы: а – поперечное, б – продольное сечение; в – микрофотография единичного пустотелого карбидокремниевое волокна

Проведенные исследования также показывают, что электрофизические свойства рассматриваемого материала в значительной степени зависят от перколяционных факторов, в первую очередь от числа слоев углеродной ткани в образце, его размеров и ориентации. Возникает возможность получения пористого материала с высокоразвитой системой внутренних каналов путем окисления графитовых «сердечников» в волокнах, ограненных SiC. С учетом высокой стойкости Si-SiC композита в окислительных средах при высоких температурах возможно изготовление высокоэффективных теплообменников и фильтров.

Микроструктура получаемого материала иллюстрируется рис. 4. В центральной части (рис. 4б) можно наблюдать продольное сечение каналов, образовавшихся после удаления углеродной фазы. На рис. 4в приведен вид пустотелого карбидокремниевое волокна. Кремниевая фаза предварительно была удалена травлением в смеси HF/HNO₃.

В третьей главе содержатся технологические разработки, связанные с выполнением задач настоящей работы. В частности, описаны технология и аппаратура для направленной пропитки заготовок из UBM расплавленным кремнием и некоторые технологические приемы, необходимые для финишной обработки получаемых изделий.

При изготовлении трубчатых резистивных нагревателей использовались углеткани на основе вязкозных волокон – ТМП-3 (с содержанием пироуглерода на уровне 10–12 мас.% и ТМП-5 (с содержанием пироуглерода 25–30 мас.%).

Технологический процесс изготовления трубчатых нагревателей на основе углеткани состоит из ряда операций, важнейшими из которых являются подготовка исходной углеткани, нанесение органического связующего на металлический каркас, спирально-винтовая намотка ленты ТМП-3 на каркас, продольно-кольцевая намотка предварительно пропитанной связующим лентой ТМП-5 в два слоя, разогрев полученной заготовки в муфельной печи с целью размягчения органического связующего и снятие заготовки с металлического каркаса, силицирование заготовки расплавленным кремнием, механическая обработка концевых участков нагревателя и подсоединение медных водоохлаждаемых токоподводов.

Процесс силицирования исходных заготовок осуществлялся либо с использованием засыпки шихты кремния непосредственно в исходную заготовку, либо по схеме с использованием капиллярной подачи кремния. Первый способ технологически более прост и требует меньших затрат энергии. Качество материала, определяемое его фазовым составом, в большой степени зависит от точности засыпки исходной шихты и ее дисперсности. Количество кремния, необходимое для 100%-ного запол-

нения пор исходной заготовки, рассчитывалось исходя из ее плотности и уточнялось опытным путем. В качестве шихты использовался молотый кремний из литевых отходов с размером частичек 0,3–1 мм. Скорость прохождения трубой зоны расплава составляла 1,5 мм/с.

Второй способ более сложен в технологическом исполнении, т.к. включает дополнительные элементы – капиллярный питатель, тигель и его нагреватель. Его основное преимущество заключается в том, что фазовый состав материала прогнозируем в большой степени за счет контролируемой подачи расплавленного кремния к заготовке. Количество кремния, поступающего к заготовке определяется уровнем расплава в тигле, контролируемого визуально с точностью 1–2 мм и скоростью перемещения трубы (т.е. временем контакта жидкий кремний – УВМ).

Внешний вид нагревателей, изготовленных по описанной технологии, приведен на рис.5 (длина 0,8м, толщина стенки 3 мм, внешний диаметр 46 мм, общее электросопротивление 0,18 Ом, рабочий ресурс не менее 200 ч).

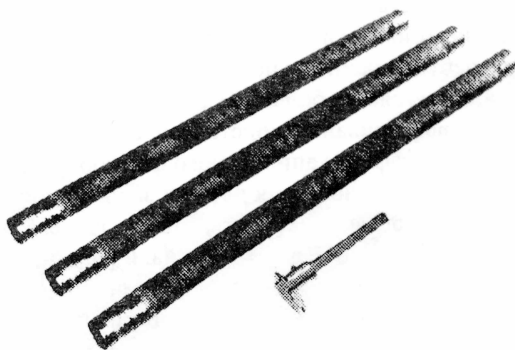


Рис. 5. Фотография трубчатых резистивных нагревателей на основе силицированных УВМ

В этой же главе рассмотрены физические аспекты формирования слоев кремния на углеродной подложке и основные принципы технологии и аппаратуры для этих целей.

Внутренняя логика развития технологии профилирования кремния требует целенаправленного поиска способа выращивания тонкостенного материала, характеризующегося мениском большой протяженности, причем использование контактирующих с расплавом формообразующих элементов является обязательным, иначе процесс кристаллизации будет принципиально неустойчивым.

Такой способ (способ двух формообразующих элементов –ДФЭ) разрабатывался в ИФТТ РАН [85]. Наиболее характерным признаком способа является применение двух формообразующих элементов – опорной подложки и фидера. Фидер – устройство с капиллярными каналами, размещаемое между тиглем, содержащим основной объем расплава, и подложкой. С его помощью на подложке формируется контролируемый ростовой мениск, связанный с основным объемом расплава капиллярными каналами.

В качестве подложки используется углеродная сетка на основе гидратцеллюлозных волокон. Сетка проходит дополнительную обработку раствором коллоидного графита и термохимическую очистку до ее введения в технологический цикл. В качестве кремниевого сырья используются кремниевые отходы после процессов роста по способу Чохральского и после литья в форму.

Фидер позволяет управлять рядом параметров кристаллизационного процесса и придает выращиванию кристаллов из расплава на подложках дополнительные возможности. В отличие от формообразователя, фидер не является единственным формообразующим элементом, поскольку геометрия выращиваемого кристалла определяется в основном подложкой.

Выращивание тонких слоев согласно разрабатываемому в данной работе способу требует значительно менее точной стабилизации параметров процесса, чем слоев большей толщины, что прямо противоположно условиям выращивания кристаллов всеми известными способами, использующими эффект капиллярного формообразования.

Формообразующая функция подложки заключается в первую очередь в «поддержке» торцевых участков мениска, где его протяженность меньше, чем в основной части. Кроме того, наличие подложки позволяет вести кристаллизацию с большими отклонениями фронта от прямой линии, что расширяет технологические возможности способа.

Рассмотрены два возможных режима кристаллизации расплава на подложке. Если тепловые условия задают расположение фронта кристаллизации в области жидкой пленки, то толщина получаемого слоя не зависит от координаты фронта и, следовательно, его формы. Подобный режим кристаллизации привлекателен с точки зрения техники выращивания в связи с отсутствием необходимости контроля тепловых условий для получения однородного по толщине кристаллического слоя. Однако, этот режим может использоваться лишь для получения очень тонких слоев.

Для изготовления приборных структур требуется слой кремния толщиной не менее 100 мкм, при этом фронт кристаллизации должен располагаться в области статического мениска. В этом режиме толщина растущего кристалла зависит от высоты мениска в сечении его фронтом

кристаллизации. Таким образом, осуществление кристаллизации в области мениска требует контролируемых тепловых условий, то есть ставит обычную при выращивании профилированных кристаллов задачу согласования тепловых и капиллярных условий кристаллизации.

Четвертая глава посвящена практическим применениям результатов диссертационной работы. В результате разработки полых резистивных нагревателей на основе силицированных углеволокон удалось разработать и внедрить мобильную установку для получения графитового терморасщепленного сорбента.

Разработанные аппаратура и технология получения принципиально нового графитового терморасщепленного сорбента (СТРГ) позволяют обеспечить коэффициент адсорбции на уровне от 60 г/г до 100 г/г. Кроме того, СТРГ абсолютно гидрофобен и собранные с его помощью нефтепродукты не требуют дополнительной утилизации.

Установка для получения СТРГ имеет три канала расщепления расширенного графита, имеет автономное электропитание и монтируется на базе грузового автомобиля.

Внешний вид установки (без генератора и автомобиля) приведен на рис. 6.

В состав установки входят: блок расщепления, трубопровод для подачи СТРГ, емкость для охлаждающей жидкости, приемный бункер.

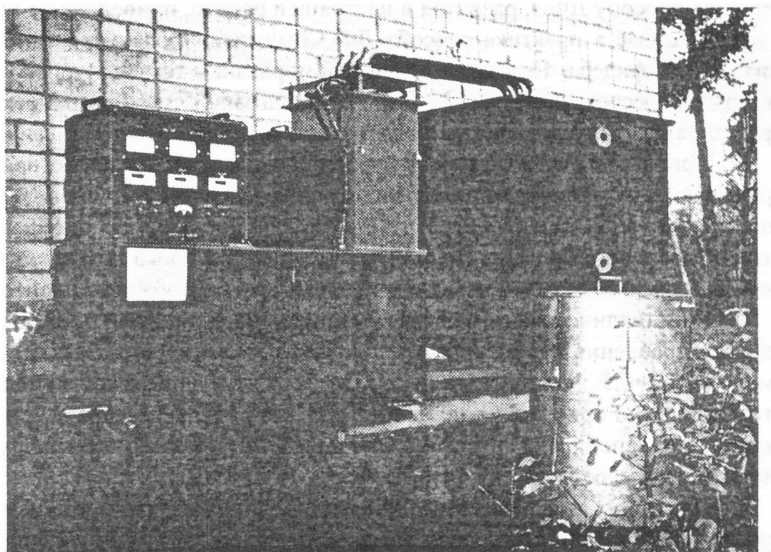


Рис. 6. Внешний вид мобильной установки для получения СТРГ без привязки к автомобилю

Блок расщепления установки включает три независимых трубчатых кремний-карбидкремниевых нагревателя, окруженных слоями тепловой изоляции. В восходящем потоке воздуха исходный порошок расширенного графита расщепляется в реакторах и по трем трубопроводам поступает в приемный бункер.

В настоящей работе было проведено измерение распределения температуры вдоль оси трубчатого нагревателя для различных технологических режимов. Полученные данные позволяют оценить реальную скорость нагрева на начальном участке расщепления РГ.

При средней производительности одного канала 0,8 г/с, сечении нагревателя 12,5 см², плотности СТРГ 0,003 г/см³, линейная скорость потока порошка составляет 1 м/с. Отсюда темп нагрева на начальном участке достигает 2500 град/с, что и обеспечивает высокое качество СТРГ при относительно низкой температуре (в среднем 1150 °С). При этом снижается общее энергопотребление и увеличивается ресурс нагревателя.

В этой же главе приведены результаты разработки процесса непрерывного выращивания ориентированных слоев поликремния на поверхности углеродной сетки и исследованы структурные и электрофизические характеристики как самого композиционного материала, так и приборов на его основе.

Схема выращивания слоев кремния на поверхности углеродной сетки по способу ДФЭ, развитая в настоящей работе, приведена на рис. 7.

Впервые в практике способа ДФЭ был использован лишь верхний нагреватель фидера. Подобная схема формирования температурного поля позволяет обеспечить наклон фронта кристаллизации снизу вверх (рис.8) и предотвратить наследование растущим слоем кремния дефектов подложки.

Использование жгута из углеродной нити (рис. 7) предотвращает проникновение микрокристаллов SiC из тигля к растущему слою. Также, впервые в мировой практике, разработан и использован вибрационный питатель дробленого кремния (рис. 7), применение которого позволяет обеспечить непрерывность и воспроизводимость технологического процесса.

Кристаллическая структура сформирована длинными, вытянутыми вдоль направления перемещения подложки зернами длиной 3–5 мм и диаметром 0,3–0,5. Рентгеновский анализ текстуры поверхности показал, что основными ориентациями являются грани куба, тетраэдра и, в незначительной степени, (211). Граней со сложными наборами кристаллографических индексов не обнаружено.

Плотность дислокаций не превышает $(5-8) \cdot 10^4$ см⁻², что намного лучше аналогичных показателей для материалов, получаемых другими известными способами роста на подложке.

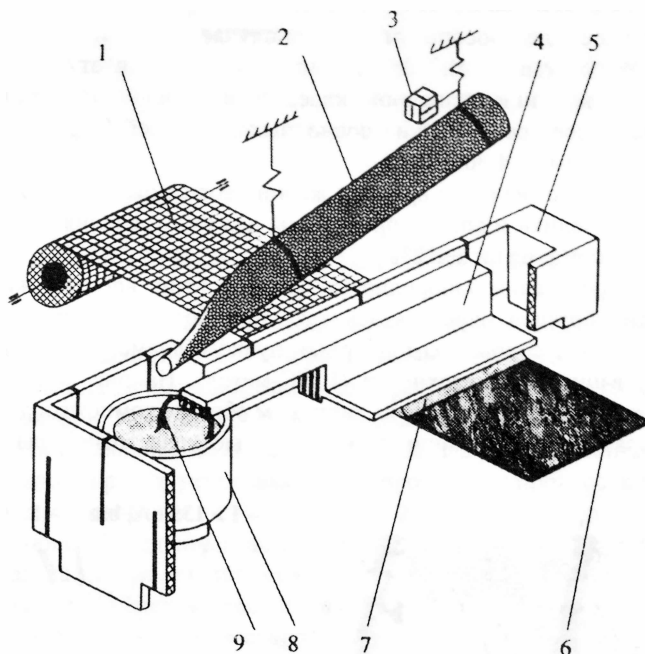


Рис. 7. Принципиальная схема выращивания ориентированных слоев поликремния на поверхности углеродной сетки. 1 – исходная сетка, 2 – кварцевый сосуд с шихтой кремния, 3 – блок виброподдачи, 4 – фидер, 5 – нагреватель, 6 – слой кремния, 7 – мениск расплава, 8 – тигель с расплавом, 9 – жгут из углеродной нити

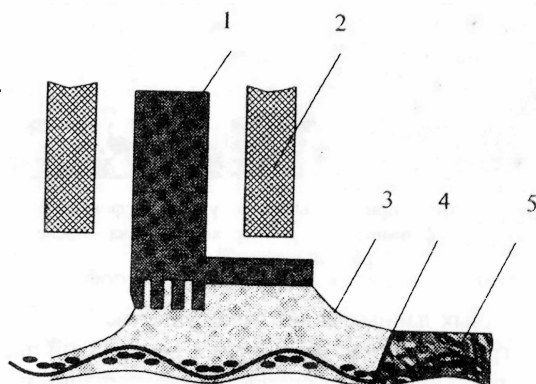


Рис. 8. Схема формирования наклонного фронта кристаллизации при использовании верхнего способа нагрева фидера. 1 – фидер, 2 – нагреватель, 3 – мениск расплава, 4 – положение фронта кристаллизации, 5 – слой кремния

Удельное электросопротивление получаемого материала p -типа проводимости составляет 0,3–0,5 Ом·см, что соответствует техническим требованиям к кремнию солнечного класса.

Измеренное время жизни неосновных носителей (электронов) составляет в среднем от 4 до 6 мкс.

Полученные значения времени жизни неосновных носителей заряда достаточно велики и вполне приемлемы для изготовления фотопреобразователей с к.п.д. не ниже 12%.

Для определения однородности распределения времени жизни по поверхности образцов определялась величина фототока при локальном возбуждении сфокусированным лазерным пучком (диаметр 7–10 мкм) при его сканировании по поверхности (LBIC-метод). На рис. 9 приведены LBIC-изображения, полученные на типичном образце композита до (слева) и после (справа) его пассивации водородом в высокочастотной плазме.

white – $I > 90$ nA, black – $I < 60$ nA



white – $I > 135$ nA, black – $I < 90$ nA



Рис. 9. Распределение фототока при локальном возбуждении сфокусированным лазерным пучком. Слева – сразу после формирования p - n перехода, справа – после проведения водородной пассивации

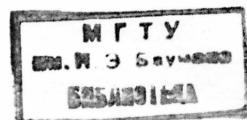
Из приведенных данных видно, что существенный вклад в рекомбинацию вносят границы зерен. Обработка в водородной плазме существенно (почти в 2 раза) уменьшает скорость рекомбинации на границах. В дальнейшем эффективность фотопреобразователей может быть значительно увеличена путем последовательного применения фосфорного и

алюминиевого геттерирования, причем водородная пассивация будет являться последней технологической стадией.

В приложениях содержатся справочные данные, приводятся акты испытаний материалов и изделий, а также данные, подтверждающие использование результатов диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика силицирования углеволокнистых материалов. Получены расчетные и экспериментальные зависимости степени силицирования от времени контакта с расплавом для различных типов углеволокон. Показано, что формирование углеродно-карбидокремниевой составляющей композита происходит в области контакта УВМ с расплавом в результате совместного протекания процессов пропитки и карбидообразования.
2. На основе проведенных исследований создан новый резистивный материал на основе силицированных углеволокон и нагревателя на его основе, позволяющие достигать температуры 1300 °С в окислительных средах. Детально исследованы структурные и электрофизические особенности материала.
3. На основе разработанных нагревателей создана и внедрена мобильная установка для получения графитового терморасщепленного сорбента. Впервые в практике электротермии выпрямляющие свойства металлических внешних контактов к полупроводниковому нагревателю были использованы для обеспечения сверхвысоких (до 2500 град/с) темпов нагрева поступающего в нагреватели порошка расширенного графита.
4. Разработана технология и опытно-промышленная аппаратура для направленного силицирования длинномерных заготовок из перечисленных материалов.
5. В связи с задачей разработки эффективной технологии непрерывного выращивания ориентированных слоев кремния солнечного класса на подложках были детально исследованы капиллярные и гидродинамические условия формирования слоев кремния на поверхности углеродной сетки при выращивании по способу двух формообразующих элементов. Полученные данные легли в основу конструкции экспериментальной установки, разработанной для этих целей.
6. Разработанные новые приемы проведения кристаллизационного процесса позволяют использовать в качестве сырья содержащие микров-



ключения SiC отходы кремния, а также формировать крупнокристаллическую структуру, оптимальную для фотопреобразователей. Доказано, что фотоэлектрические характеристики композиционного материала могут быть в 1,5–2 раза повышены путем использования приемов так называемой «инженерии дефектов», т.е. фосфорного и алюминиевого геттерирования с последующей пассивацией в водородной плазме. Выполненные в данном направлении эксперименты доказывают, что на основе получаемого материала могут производиться фотопреобразователи с к.п.д. на уровне 12–14%.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Брантов С.К., Колчин А.А., Кузнецов Н.Н. Мобильная установка для получения терморасщепленного графитового сорбента // *Материаловедение*. – 2001. – № 5. – С. 46–48.
2. Брантов С.К., Кузнецов Н.Н. Резистивные нагреватели на основе силицированной углеродной ткани // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2002. – № 3. – С. 29–32.
3. Брантов С.К., Кузнецов Н.Н. Электрофизические свойства композиционного материала на основе силицированной углеграфитовой ткани // *Материаловедение*. – 2002. – № 5. – С. 25–27.
4. Развитие способа двух формообразующих элементов применительно к получению изделий из кремний-углеродных композитов / С.К. Брантов, В.В. Кведер, А.А. Колчин, Н.Н. Кузнецов // *Техника машиностроения*. – 2004. – Т. 48, № 2. – С. 9–16.
5. Исследование структурных и электрофизических характеристик кремний-углеродных материалов, выращенных по способу двух формообразующих элементов / С.К. Брантов, В.В. Кведер, А.А. Колчин, Н.Н. Кузнецов // *Известия Академии Наук. Серия физическая*. – 2004. – Т. 68, № 6. – С. 848–851.

Кузнецов Николай Николаевич
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПРАВЛЕННОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ
УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРАКТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ
Автореферат

Сдано в набор 12.07.2004 г. Подписано в печать 19.07.2004 г. Формат 60×90 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Гаймс». Усл. печ. л. 1. Тир. 100. Зак. 205.

Подготовлено в редакционно-издательском отделе ИПХФ РАН.
Изд. лицензия № 03894 от 30.01.2001 г.

142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Н.Н. Семенова, 5.

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН.