

УДК 666.3-13

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НОВЫМ СПОСОБОМ

© 2009 г. К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классен, Е. А. Кудренко, Э. А. Штейнман

*Учреждение Российской академии наук
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка
E-mail: kurlov@issp.ac.ru*

Разработан новый метод получения различных вариантов наноструктурированных карбидокремниевых пленок и покрытий, структуру которых можно контролируемым образом менять в зависимости от области применения. Полученные пленки и покрытия могут быть использованы в металлургии, атомной энергетике, микроэлектронике, в высокотемпературных печах.

В связи с уникальным комплексом свойств карбидокремниевой конструкционной керамики вопросы ее получения и изучения находятся в центре внимания исследователей и технологов, как в России, так и за рубежом. Наряду с разработкой керамических материалов на основе SiC, активно ведутся работы по получению карбидокремниевых покрытий, обладающих высокой химической инертностью, радиационной стойкостью, однородностью, износостойкостью, механической прочностью и хорошей адгезией к ряду материалов при высоких температурах [1–6].

Карбидокремниевые покрытия и пленки применяются для решения ряда технических задач: получения тиглей и других деталей оснастки для плавки металлов (серебра, золота, меди, алюминия и т.д.), получения элементов конструкций авиационной и ракетной техники, конструкционных компонентов атомных реакторов, в производстве нагревательных элементов на основе карбида кремния или графита, способных работать в окислительной атмосфере при температуре до 1600°C, химической аппаратуры, электронных приборов.

Пленки и покрытия из SiC могут быть получены различными методами, такими как магнетронное распыление [7], лазерная обработка [8], плазмохимическое осаждение из газовой фазы [9], химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении с использованием различных прекурсоров [5] и многие другие.

Нами разработан способ получения карбидокремниевых покрытий и пленок с высокими техническими параметрами на основе взаимодействия расплава (или паров) кремния и углерода, образовавшегося при расщеплении молекул углеводорода. Разработанная методика позволяет получать покрытия различной толщины (от долей микрона до сантиметровых масштабов) на изделиях различных геометрических форм: цилиндр,

многогранник, пластина, стержень и др. Наши исследования структуры и свойств карбидокремниевых покрытий на различных подложках в зависимости от условий их получения показали, что в ряде случаев по новой методике формируются наноструктурированные слои, которые по ряду параметров могут существенно превосходить микро- и макрокристаллические покрытия.

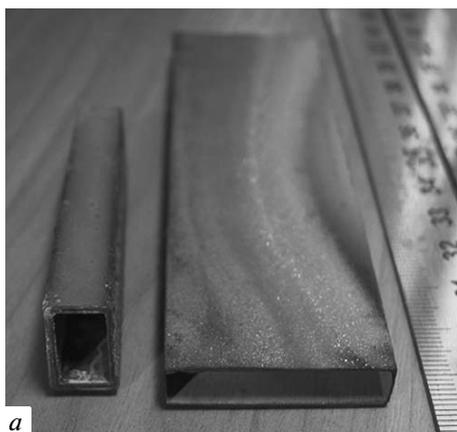
Возможности нанесения карбидокремниевых покрытий на удаляемые (например, графит) подложки различных конфигураций позволяют получить макроскопические изделия сложной формы (профилированный карбид кремния) из наноструктурированного карбида кремния. В качестве примера (рис. 1) показаны полые изделия из SiC, полученные таким образом.

Состав покрытия можно контролируемым образом варьировать от высокочистого и стехиометрического до содержащего заданные концентрации необходимых легирующих элементов.

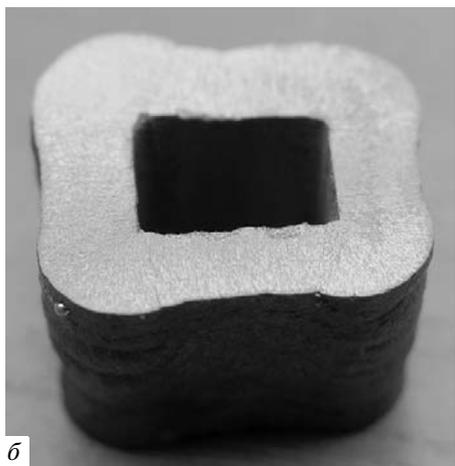
В зависимости от скорости подачи, давления и температуры паров кремния и газообразного углерода в зоне взаимодействия можно в широких пределах менять размер зерна карбидокремниевых покрытий (от микрокристаллического до наномасштабного), степень пористости, атомарную структуру межзеренных границ, управлять составом политипов и морфологией SiC.

Соответственно условиям применения можно контролируемым образом получать либо беспористые покрытия, состоящие из нанокристаллитов с однородным распределением по размерам зерен, либо покрытия, образованные наночастицами SiC, агломерированными в кластеры с контролируемым содержанием нанопор.

Например, на рис. 2 показано покрытие, состоящее из нанокристаллитов SiC со средним размером 70 нм, кристаллическая структура соответствует чистому гексагону (политип 6H). Таким



а



б

Рис. 1. Профилированный карбид кремния с толщиной стенки 1–2 (а) и 6–9 мм (б), полученный осаждением на удаляемую подложку.

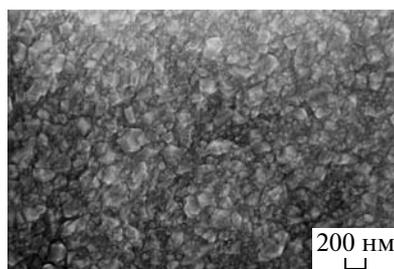


Рис. 2. Покрытие из SiC-нанокристаллитов.

же образом могут быть получены покрытия, образованные другими структурами SiC (от кубической до обширного многообразия поли типов).

На рис. 3 показан рентгенодифракционный спектр покрытия со структурой 3С-политипа муассанита (пространственная группа $F-43m$, $a = 4.358 \text{ \AA}$, $V = 82.77 \text{ \AA}^3$). Рентгеновские порошковые дифракционные спектры были измерены на дифрактометре Siemens D-500 в схеме Брегга–Брентано с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с вторичным изогнутым графитовым

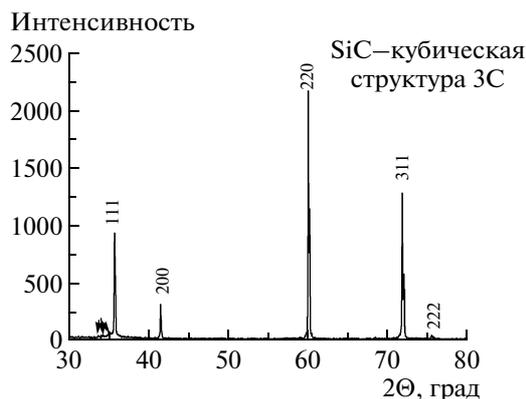


Рис. 3. Дифракционный спектр SiC-покрытия со структурой 3С-политипа.

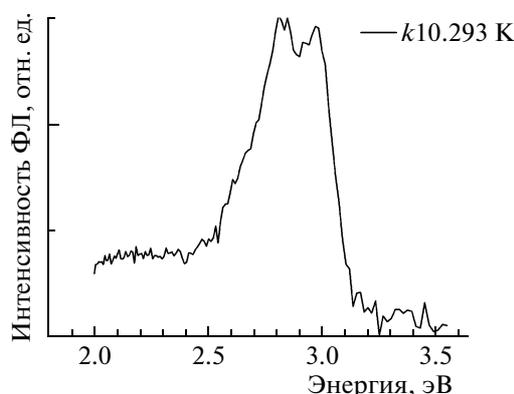


Рис. 4. Фотолюминесценция пленок SiC.

монохроматором. Шаг сканирования спектра составлял 0.05° , время экспозиции — 2 с. Для идентификации фаз использована база данных эталонов дифракционных спектров PDF-2.

Линии спектра не проявляют заметного уширения по сравнению с инструментальным уширением, в частности, линии дублета $\text{CuK}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ хорошо разделяются, что свидетельствует о кристалличности и совершенстве зерен, составляющих материал. Наличие слабых рефлексов, отмеченных стрелкой на дифрактограмме, говорит о существовании в кубической структуре двойниковых границ с дефектами упаковки.

Важно отметить, что в ряде случаев полученные описанным выше способом пленки SiC обладают высокой эффективностью фотолюминесценции (ФЛ). На рис. 4 приведен спектр ФЛ одного из образцов при возбуждении ультрафиолетовым лазером с длиной волны 325 нм. Высокая интенсивность спектра и относительно узкое спектральное распределение свечения при комнатной температуре свидетельствуют о хорошем качестве пленки. Положение максимума полосы ФЛ говорит о том, что в данном случае мы имеем дело с одним из гексагональных политипов. Причем, наиболее вероятно, что это 4H-SiC.

Этот факт говорит о том, что межкристаллитные границы между нанозернами в данном случае не являются центрами безызлучательной рекомбинации, что обычно наблюдается у поликристаллов с микронными размерами зерен. Следовательно, межзеренные границы в наноструктурированных покрытиях (а в этом случае речь идет о пленках SiC) обладают высокой степенью когерентности межатомных связей.

В качестве примера высокой химической прочности и стойкости к термоудару такого типа покрытий на рис. 5 показан электронагреватель, выполненный из керамики на основе карбида кремния с защитным покрытием из наноструктурированного SiC. Данные нагреватели работают в условиях агрессивных сред при температурах, превышающих 1500°C, и выдерживают многократные быстрые нагрев и охлаждения (несколько секунд). Для сравнения отметим, что силитовые нагреватели из обычной SiC-керамики требуют очень медленных скоростей нагрева и охлаждения (не быстрее 150 градусов в час, т.е. для нагрева до температуры 1500°C требуется 10 ч).

Противоположный по морфологии случай показан на рис. 6, где изображена двухуровневая структура. Данная структура состоит из наночастиц SiC размерами от 10 до 80 нм, агломерированных в кластеры размерами до нескольких десятков микрон и обладающих существенными преимуществами для ряда конкретных применений. Например, для материалов, работающих в условиях интенсивной радиации, большую положительную роль играет наличие нанополостей, обеспечивающих быстрый выход и аннигиляцию радиационных дефектов. Таким образом, радиационная прочность конструкционного элемента из такого материала (в случае ядерных реакторов это элементы теплозащиты, трубопроводов и насосов для транспортировки теплоносителя, механические узлы перемещения замедляющих стержней и т.д.) может быть повышена на несколько порядков.

Обычно время выхода дефекта на поверхность частицы определяется выражением $\tau = R^2/D$, где R – радиус частицы, а D – коэффициент диффузии. При характерных радиусах наночастиц 20 нм и типичной величине коэффициента самодиффузии порядка $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ время аннигиляции радиационных дефектов составляет всего несколько секунд. При потоках радиации в действующих реакторах $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и коэффициенте поглощения радиации карбидом кремния порядка 1 см^{-1} между актами поглощения отдельно взятой наночастицы проходит от 10 до 1000 с, что превышает время аннигиляции радиационных дефектов. Таким образом, карбидокремниевые материалы с такой структурой способны стабильно работать в активных зонах атомных реакторов.



Рис. 5. Нагреватель из керамики на основе карбида кремния с антикоррозионным покрытием из SiC-нанокристаллитов.

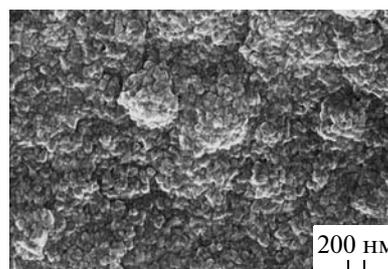


Рис. 6. Карбидокремниевое покрытие из наночастиц, агломерированных в кластеры (двухуровневая структура).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 08-03-00105, Программ фундаментальных исследований ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”, Президиума РАН “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohring M.* The materials science of thin films. San Diego EUA: Acad. Press, 1992. P. 552.
2. *Zhu Q., Qiu X., Ma C.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 1475.
3. *Beaber A.R., Qi L.J., Hafiz J. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 202. P. 871.
4. *Fu Q.G., Li H.J., Shi X.H. et al.* // Scripta Mater. 2005. V. 52. P. 923.
5. *Liu R.J., Zhang C.R., Zhou X.G., Cao Y.B.* // J. Mat. Sci. Lett. 2003. V. 22. P. 841.
6. *Costa A.K., Camargo S.S.* // Mater. Res. 2002. V. 6. P. 39.
7. *Ulrich S., Theel T., Schwan J. et al.* // Diam. And Rel. Mat. 1997. V. 6. P. 645.
8. *Sung H., Erkens G., Funken J. et al.* // Surf. Coat. Technol. 1992. V. 54–55. P. 541.
9. *Yoshihara H., Mori H., Kiuchi M.* // Thin Solid. Films. 1981. V. 76. P. 1.