

**Брантов С.К.**

**Функциональные композиты  
на основе углерода**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 62  
ББК 30.6  
Б87

Рецензенты:

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

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

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

**ISBN 978-5-518-55424-5**

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

**ISBN 978-5-518-55424-5**

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

# Оглавление

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

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

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

превышающих температуры эксплуатации хромоникелевых сплавов.

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

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

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

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

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