

УДК 666.762.93 (575.2) (04)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ВАКУМНО-КОМПРЕССИОННЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ

А.А. Скрипников – канд. физ.-мат. наук

The reactor for laboratory synthesis of silicon nitride which will allow to investigate processes of course of heterogeneous thermochemical reaction is developed and to define optimum technological modes of reactionary sintering. Tests of a reactor are lead at various operating modes.

Кремний и азот, химические элементы, наиболее распространенные в природе. Содержание кремния в земной коре превышает 28%, а содержания азота в воздухе составляет более 78% (по объему). Совместно эти элементы способны образовывать большое количество соединений, основные из которых относятся к азотосодержащим органическим соединениям. Вместе с тем в настоящее время в системе кремний–азот (Si – N) известно только одно искусственное стабильное соединение – нитрид кремния (Si_3N_4), которое кристаллизуется в двух близких по структуре гексагональных кристаллических модификациях: λ - Si_3N_4 (низкотемпературная) и β - Si_3N_4 (высокотемпературная) [1]. Фазовое превращение λ - Si_3N_4 – β - Si_3N_4 происходит при высоких температурах (1450–1500°C) и имеет важное значение для получения нитридкремниевой керамики, так как оно протекает при уплотнении Si_3N_4 более чем на 20% (объемных). Существует несколько методов получения нитрида кремния, но наиболее распространенным является метод прямого азотирования. Сущность этого метода заключается в азотировании тонкодисперсных, сформованных различными методами порошков кремния газообразным азотом при температурах 1000–1500°C. В результате гетерогенной термохимической реакции осуществляется синтез нового продукта – нитрида кремния

(Si_3N_4). Азотирование – это длительный и сложный по механизму, кинетике и термодинамике процесс, который проходит по экзотермической реакции $3\text{Si}+2\text{N}_2=\text{Si}_3\text{N}_4$ с тепловым эффектом 750 кДж/моль [2]. В результате азотирования порошка металлического кремния размеры образцов не изменяются, несмотря на то, что удельный объем образовавшегося нитрида кремния больше удельного объема кремния. Вследствие заполнения образовавшимся нитридом кремния пор пористость изделия резко снижается и изделие достигает высокой относительной плотности. При этом происходит сложное взаимосвязанное воздействие многочисленных факторов, таких, как дисперсность порошка кремния, его чистота, количество кислорода в среде азотирования, давление и чистота азота, температура и длительность азотирования.

Таким образом, для осуществлении синтеза Si_3N_4 , в простейшем варианте необходимо два компонента в виде твердой фазы – порошок кремния или прессовка из порошка кремния и газообразная фаза – азот.

Учитывая высокую стоимость исходного материала – порошка кремния полупроводниковой чистоты и большие энергозатраты при его азотировании, целесообразно проводить исследование механизмов и выбор оптимальных технологических температурно-времен-

ных режимов азотирования на небольших лабораторных установках. Для этого разработан и изготовлен вакуумно-компрессионный лабораторный реактор для синтеза нитрида кремния, структурная блок-схема которого представлена на рис. 1.

Нитрид кремния начинает образовываться при температуре 970°C [3] константа реакции азотирования при этой температуре равна

$7,49 \cdot 10^{-7} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, поэтому в качестве высокотемпературного источника применена резистивная трубчатая печь, обеспечивающая максимальную температуру в зоне активации 1250°C .

Электронный блок регулирования температуры дает возможность оперативно, по принятой программе, изменять температурный режим в зоне активации. На рис. 2. представлена система газовой коммутации реактора.

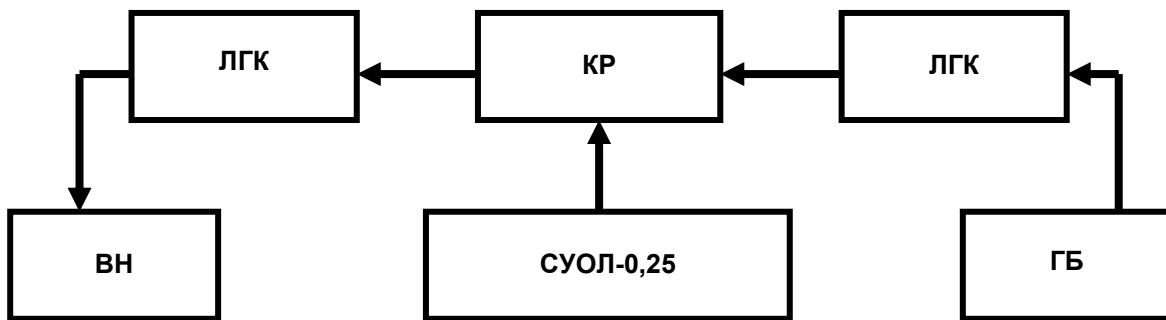


Рис. 1. Структурная блок-схема лабораторного реактора для синтеза нитрида кремния: ВН – вакуумный насос; ЛГК – линия газовой коммутации; КР – камера реактора; СУОЛ-0,25 – электропечь резистивная, трубчатая; ГБ – газовый баллон.

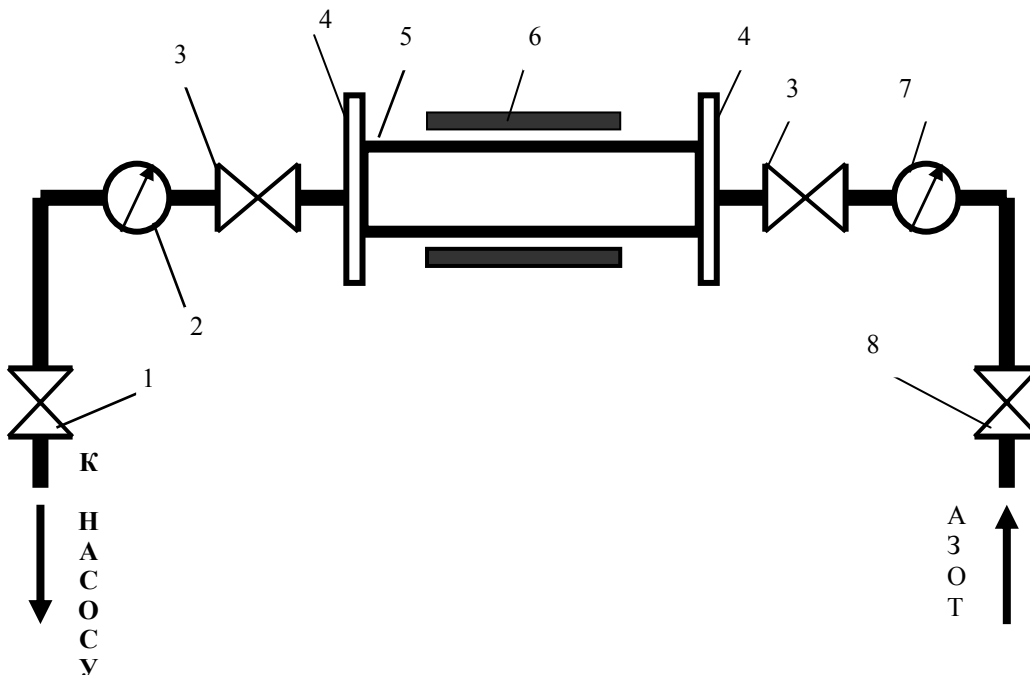


Рис. 2. Схема газовой коммутации реактора: 1 – вакуумный вентиль; 2 – вакуумный манометр; 3 – игольчатый газовый вентиль; 4 – фланец с уплотнением; 5 – сменная камера реактора; 6 – резистивный нагреватель; 7 – газовый манометр; 8 – газовый редуктор.

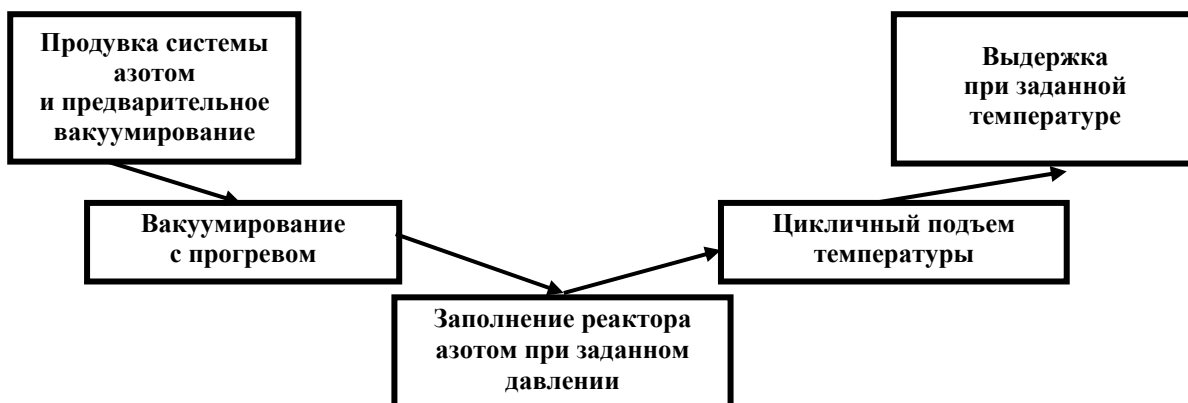


Рис. 3. Технологическая схема лабораторного синтеза нитрида кремния.

Система обеспечивает создание разрежения в зоне активации реактора до 10^{-1} мм рт.ст. и поддержание избыточного давления в реакторе в пределах $1 \cdot 10^4$ – $1,5 \cdot 10^5$ кПа. Синтез можно проводить, как при постоянном, избыточном давлении, так и в потоке газа. Проток азота в реакторе регулируется игольчатым вентилем от 0,1 до 1,0 л/мин и контролируется газовым ротаметром.

В качестве камеры реактора используются сменные трубки разных диаметров на основе керамики, спеченной из Al_2O_3 . Это позволяет изменять объем в зоне реакции от 10 см^3 до 120 см^3 .

Работа реактора испытывалась при различных температурно-временных режимах по технологической схеме (рис. 3).

Предварительные исследования показали достаточно высокую эффективность и надежность работы реактора. Испытания проводились на порошках кремния и нитрида кремния, свободно засыпанных в кюветы, а также на цилиндрических образцах. Цилиндрические образцы формовались из порошков кремния и нитрида кремния методом одноосного сжатия. Давление прессования варьировалось от 1,0 до 4,0 МПа. Подготовленные таким образом образцы представляют собой хрупкий каркас из спрессованных частиц порошка, пронизанных воздушными порами. Из-за малых давлений прессования пористость образцов изменялась незначительно, разница не превышала 2%. Однако у образцов из порошка нитрида кремния пористость была выше пористости образ-

цов из порошка кремния на 8%, при равных условиях прессования.

Образцы, сформованные из порошков кремния и нитрида кремния, выдерживались в реакторе в течение 6 часов с максимальной температурой 1250°C , при давлении азота 0,02 МПа. Прирост по массе, при данных температурно-временных условиях, у образцов из порошка кремния составил более 10%, а увеличение массы образцов из порошка нитрида кремния превысило 20%. Порошки кремния и нитрида кремния, в свободной засыпке, выдерживались в реакторе с максимальной температурой в течение двух часов и давлении азота 0,03 МПа. В результате прирост по массе составил 5% и 7% соответственно для порошка кремния и порошка нитрида кремния.

По изменению во времени нарастающего количества продукта реакции можно судить о скорости протекания процесса с заданными технологическими параметрами. Исходя из особенностей механизма реакционного спекания, объем образца в ходе протекающих химических реакций можно полагать постоянным ($V_{обр} = const$).

Первичному состоянию системы с объемом V соответствует сумма начального объема твердой фазы реагента $V_{m\phi}$ и объема пор V_n :

$$V = V_{m\phi} + V_n. \quad (1)$$

Изменение пористости зависит от изменения объема, которое претерпевает твердая фаза в ходе химических преобразований. Количественно это изменение можно определить объемным эффектом реакции:

$$\delta = \frac{\Delta V}{V_{m\phi}} * 100, \quad (2)$$

где $\Delta V = V_{np} - V_{m\phi}$; V_{np} – объем твердого продукта реакции.

Степень завершенности термохимической реакции можно охарактеризовать коэффициентом конверсии (η), как отношение количества основного исходного вещества (M_{ϕ}), фактически превращенного в продукт реакции, к общему его количеству ($M_{общ}$) [4]:

$$\eta = \frac{M_{\phi}}{M_{общ}}. \quad (3)$$

Или же по изменению массы твердой фазы исходного реагента в результате термохимической реакции:

$$\eta = \frac{\Delta m_n^{TP}}{\Delta m_{mn}}, \quad (4)$$

где Δm_n^{TP} – прирост массы при температуре T и давлении газа P ; Δm_{mn} – теоретически возможный прирост.

При полном завершении реакции коэффициент конверсии равен единице ($\eta = 1$).

Для определения интенсивности работы реактора в течение длительного времени было проведено азотирование специально отформо-

ванных образцов. Исходным материалом служил порошок кремния полупроводниковой чистоты со средним размером частиц 10 мкм. Методом одноосного сжатия были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм, различной высоты. Исходная пористость образцов составляла 40–42%. Реакционное спекание заготовок осуществлялось в течение 25 часов при температуре 1200°C и давлении азота в зоне реакции 0,05 МПа. По приросту массы, в результате термохимической реакции, определялась относительная степень образования нового продукта (рис. 4).

Установлено, что пористость спекаемого материала изменяется пропорционально количеству продукта реакции. Внешние линейные размеры образцов остались без изменений. В результате прохождения термохимической реакции непосредственно в теле заготовки между твердой фазой и газовым реагентом образцы уплотняются и упрочняются. Реакция идет на поверхности частиц, площадь границы раздела – твердая фаза – в ходе спекания уменьшается. За счет заполнения внутренних пор образцов продуктом реакции плотность образцов возрастает.

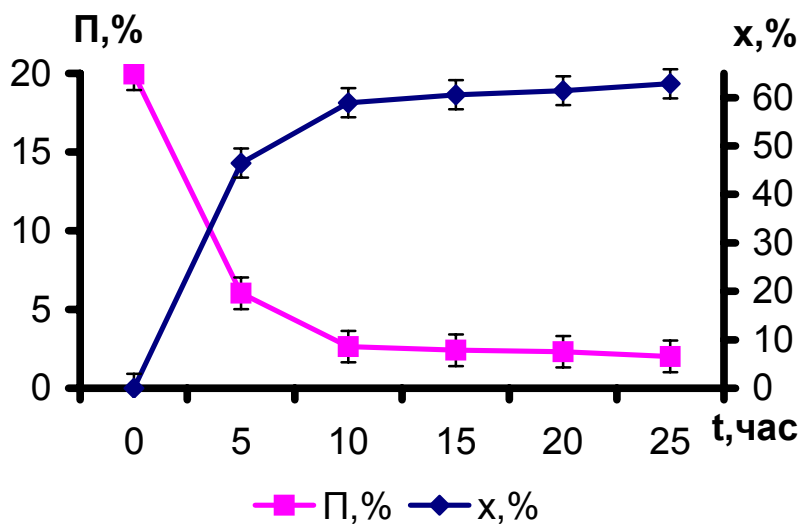


Рис. 4. Изменение пористости образцов (П,%) и количества новообразованного продукта (относительно теоретически возможного) (х,%) от времени азотирования.

Разработанный и изготовленный лабораторный реактор для синтеза нитрида кремния при малых энергетических затратах позволит достаточно эффективно отрабатывать технологические режимы реакционного спекания.

Полученные результаты подтверждают характерные особенности протекания реакционного спекания – возможность получения безупречных малопористых изделий. Предварительные исследования показали, что наиболее интенсивно реакция азотирования проходит у образцов, имеющих высокую пористость. Это подтверждает то, что одним из факторов, лимитирующих степень превращения кремния в Si_3N_4 , является фильтрация азота к частицам кремния. Таким образом, для более полного завершения процесса азотирования

необходимо повышение давления азота в зоне реакции, уменьшение размера частиц, повышение температуры и увеличение времени выдержки при максимальной температуре.

Литература

1. Гнесин Г.Г., Дубок В.А., Братерская Г.Н. и др. Спеченные материалы для электротехники и электроники: Справочное пособие. – М.: Металлургия, 1981. – 344 с.
2. Бендовский Е.Б., Гузман И.Я. // Стекло и керамика. – 2003. – № 11. – С. 22–26.
3. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. – М., Металлургия, 1969. – 264 с.
4. Мухленов И.П., Горштейн А.Е., Тумаркина Е.С., Тамбовцева В.Д. Основы химической технологии. – М.: Высшая школа, 1983. – 335 с.