

УДК 533/521 (575.2) (04)

АКТИВАЦИЯ ГОРЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КРЕМНИЯ ПЛАЗМОЙ КОРОННОГО РАЗРЯДА

О.Н. Каныгина – канд. физ.-мат. наук

В.М. Лелевкин – докт. физ.-мат. наук, проф.

Н.Л. Петренко – бакалавр

А.В. Токарев – канд. физ.-мат. наук, доц.

Self-distributed high-temperature synthesis of silicon powder in air at high pressure was studied. A new method for obtaining ultra-low-dense structure by creation of ultra-dispersed Silicon powder suspensions at electric deposition of the plate was developed. The authors have defined Silicon nitride in burning products.

Введение. Синтез сжиганием – это одно из новейших направлений материаловедения [1]. Для управления процессом синтеза кремния сжиганием необходимы химические реакции, происходящие между частицами порошковой смеси и окружающей газообразной среды. При самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) возникают сложные явления, связанные с массопереносом (диффузия компонент, выделение и распределение энергии экзотермической реакции, изменение температуры и т. д.).

При сжигании кремния с использованием газообразного азота получаются материалы нитридной керамики, а в кислороде или воздухе – оксидной керамики. Горение ультрадисперсного порошка кремния в воздухе или азоте при нормальных условиях не происходит из-за недостатка окислителя. Для проведения подобной реакции необходимы высокие давления реагирующего газа. Один из путей достижения предела воспламенения при нормальных давлениях является проведение реакции в жидком азоте или реализация СВС на порошках кремния сверхнизкой плотности. По оценкам, необходимая относительная плотность порошка кремния должна составлять величину

порядка 4%, что соответствует насыпной плотности 100 кг/м³.

Целью данной работы является получение нитрида кремния путем реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, протекающего в ультрадисперсном порошке кремния в воздухе при различных давлениях.

Эксперимент. Эксперименты по сжиганию порошка кремния в воздухе проводятся по схеме:

- исходное сырье промывается раствором соляной кислоты для удаления примесей железа;
- монокристаллический кремний измельчается в шаровой мельнице;
- из полученного порошка кремния электростатическим методом формируется ультрадисперсный порошок сверхнизкой плотности;
- при различных давлениях с помощью электрического разряда инициировался СВС, результатом которого были соединения оксида, диоксида и нитрида кремния;
- выделение нитрида кремния из смеси соединений путем химического выщелачивания.

Создание воздушных взвесей ультрадисперсного порошка кремния. Порошок кремния после помола представляет собой плотный конгломерат. Очень сложно организовать СВС в воздухе при нормальных условиях из-за плотно сцепленных между собой частиц порошка кремния. Поэтому предварительно создается вихревой воздушный поток, содержащий частицы кремния во взвешенном состоянии. При подаче воздуха через тангенциально встроенный штуцер в камере возникает вихревое движение газа, которое увлекает за собой порошок кремния. При вращении крупные конгломераты порошка ударяются о стенки камеры и разбиваются на более мелкие. В результате трения о стенки частицы заряжаются и за счет кулоновских (электростатических) сил отталкиваются от основной массы, образуя однородную двухфазную среду (кремний-воздух).

Осаждение порошка кремния на подложку. С помощью технологической установки (рис. 1) получается низкоплотный ультрадисперсный порошок кремния. Установка состоит из камеры, внутри которой расположены коронирующие электроды. Катодом является подложка, расположенная на дне камеры. При подаче высокого напряжения положительной полярности между коронирующим электродом и подложкой возникает коронный разряд. Частицы порошка кремния подаются в камеру вместе с потоком воздуха, попадают в поле коронного разряда, заряжаются положительно за счет налипания на них положительных ионов. Частицы положительно заряженного кремния под действием кулоновских сил дрейфуют в сторону подложки и оседают на ней. Через некоторое время на подложке образуется достаточно толстый слой низкоплотного порошка кремния.

Структура слоя рыхлая с большим количеством пор и хаотично расположенных нитевидных образований частиц кремния (рис. 2). Подобная структура содержит большое количество реагирующего газа и легко пропускает окислители внутрь порошка осажденного кремния и способствует протеканию СВС. Путем измерения объема осажденного слоя и измерения его массы определяется плотность порошка кремния, которая равна $\sim 100 \text{ кг/м}^3$ (на порядок меньше данных [2]).

Инициирование процесса горения осажденных порошков. Для сжигания кремния предлагается использовать установку (рис. 3). В камеру помещается подложка с напыленным кремнием и создается заданное давление воздуха. В камеру над подложкой через изолятор вводится электрод. Вторым электродом является сама камера и подложка. Электродная система подсоединяется к высоковольтному

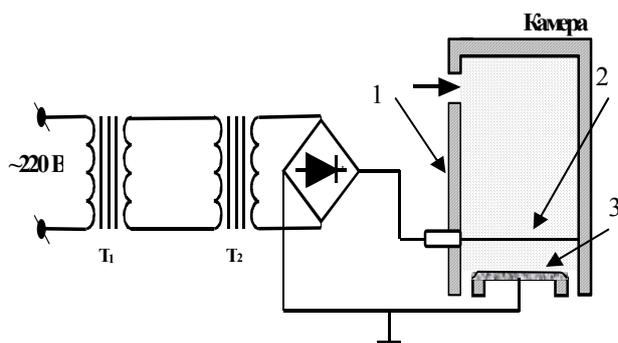


Рис. 1. Схема напыления порошка кремния:
1 – камера; 2 – коронирующие электроды;
3 – подложка (катод); Т₁ – автотрансформатор;
Т₂ – высоковольтный трансформатор.

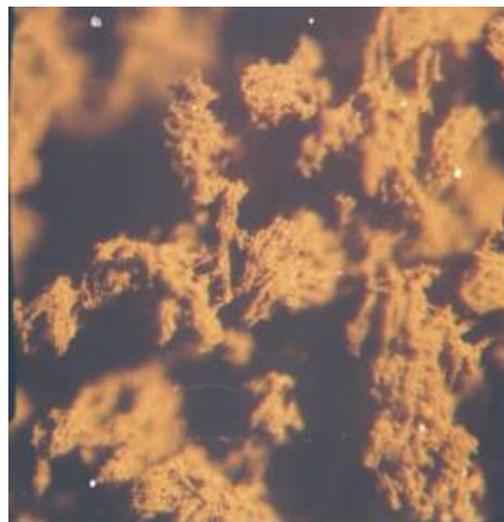


Рис. 2. Структура напыленного кремния (увеличение 56 раз).

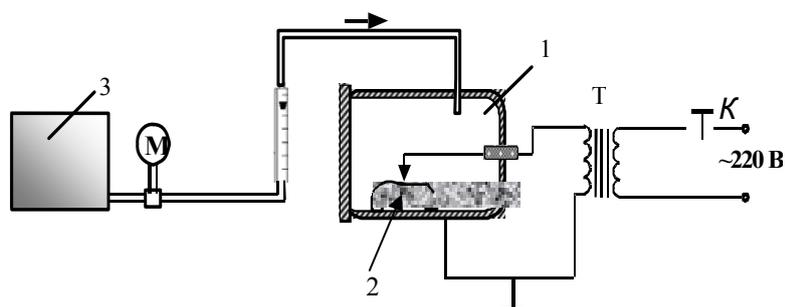


Рис. 3. Схема установки по сжиганию порошка кремния:
1 – камера; 2 – подложка; 3 – компрессор;
М – манометр; Т – трансформатор; К – ключ.

трансформатору. На электродную систему подается напряжение 2 кВ, между электродом и подложкой зажигается электрический разряд, в результате этого поверхность напыленного кремния нагревается до температуры, достаточной для протекания СВС.

После поджига в ультрадисперсном порошке кремния формируется зона предварительного нагрева, которая определяет характер распространения волны горения (автоколебательный режим горения) [3, 4]. Температура горения в объеме ультрадисперсного порошка изменяется периодически, в результате чего наблюдается характерный "скачкообразный" автоколебательный режим послойного сгорания кремния. Теплота, выделяющаяся в зоне реакции, переносится в зону предварительного нагрева, что обеспечивает высокую скорость процесса. Если диффузия вещества протекает медленнее термодиффузии, то в зоне реакции выделяется больше избыточной энергии, чем в стационарной волне горения [5].

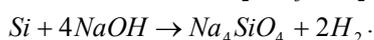
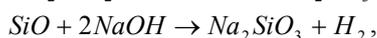
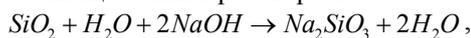
В результате исследования установлено, что сверхнизкоплотный порошок кремния горит как в автоколебательном режиме, так и в спиновом. Режим спинового горения характеризуется наличием большого количества фронтов горения внутри и по поверхности образца. Из рис. 4 а видно, что после формирования СВС возникают высокотемпературные локальные области волн горения в виде яркосветящихся пятен, которые перемещаются по образцу. Вследствие неоднородных тепловых потерь фронт волны горения значительно искажается (рис. 4 б). С повышением плотности

смеси скорость распространения волны горения замедляется и уменьшается относительная доля тепловых потерь с поверхности, а фронт волны горения становится плоским. Возрастает время существования высокотемпературной области за волной горения, что обеспечивает большую степень превращения исходного кремния.

При сгорании порошка кремния в воздухе образуются структурированные, слоистые продукты SiO , SiO_2 , Si_3N_4 и остатки несгоревшего кремния. С увеличением давления скорость фронта горения растет практически линейно (рис. 5). При увеличении давления с 1 до 6 атм скорость горения увеличивается с 0,5 до 2,7 мг/с., что связано с увеличением концентрации воздуха в порах системы, за счет увеличения массы окислившегося кремния развивается более высокая температура, способствующая ускорению протекания химических реакций. Масса полученных соединений возрастает. В зависимости от давления возникают условия для большего соединения молекул O_2 и N_2 с молекулами Si.

Выход нитрида кремния. С увеличением давления с 1 до 6 атм привес образца увеличивается с 47 до 68 %. Максимальный прирост массы нитрида кремния при давлении 6 атм. составляет почти 70%, что соответствует увеличению массы образца в 1.7 раза.

Для количественного определения нитрида кремния использовался химический метод обработки щелочным раствором:



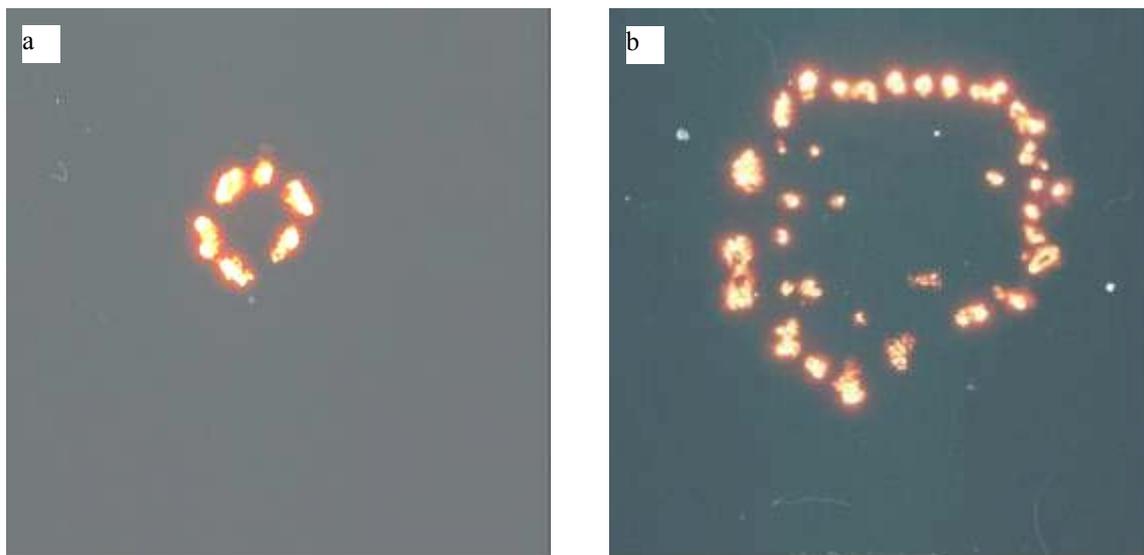


Рис. 4. Горение ультрадисперсного порошка кремния в воздухе (увеличение 1.5 раз):
а) время горения 5 с., б) время горения 60 с

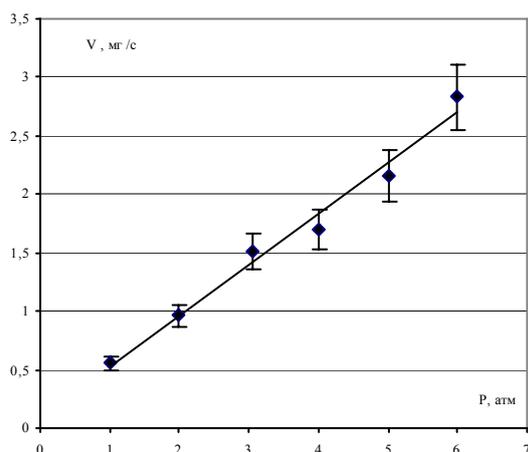


Рис. 5. Зависимость скорости горения кремния от давления.

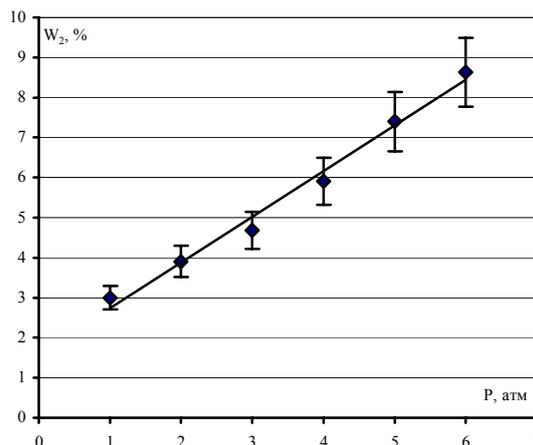


Рис. 6. Зависимость выхода нитрида кремния от давления.

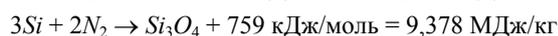
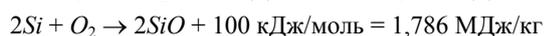
Нитрид кремния (Si_3N_4) с щелочью при температурах близких к нормальным не взаимодействует и выпадает в осадок серого цвета. Рентгено-структурный анализ показывает, что полученное вещество является крупнокристаллическим нитридом кремния β структуры.

С увеличением давления линейно возрастает процентное содержание нитрида кремния

к исходному образцу в продукте реакции (рис. 6). Минимальное содержание нитрида кремния составляет 3,1% при давлении 1 атм. При давлении 6 атм содержание увеличивается до 8,5%, что объясняется увеличением концентрации реагирующих компонент в поровом пространстве между частицами кремния. При прохождении волны СВЧ большая масса ве-

щества успевае химически прореагировать с выделением энергии. В волне СВЧ развивается высокая температура, которая увеличивает скорость протекания химических реакций.

Исходное вещество реагирует по нескольким каналам реакций, но преимуществом обладает та реакция, которая имеет наименьшую энергию активации: начинается при более низких температурах, сопровождается большим энерговыделением и имеет более крутую зависимость скорости реакции от температуры. Если конечный продукт какого – либо канала реакций получается в результате нескольких промежуточных, то преимуществом обладает канал с наименьшим числом промежуточных реакций и с наибольшей скоростью протекания каждой реакции. Для получения Si_3N_4 требуется атомарный азот, концентрация которого в СВЧ возрастает пропорционально температуре. Кроме того, СВЧ – это быстро протекающий процесс и потому медленно протекающие реакции не успевают завершиться. Поэтому более высокая температура, возникающая при сжигании кремния при повышенных давлениях, приводит к медленному охлаждению системы и способствует полному протеканию медленных реакций с образованием Si_3N_4 . На основе анализа энтальпии образования конечных продуктов, делается оценка по какому из каналов вероятнее всего пойдет процесс с точки зрения энерговыделения:



Видно, что наиболее благоприятно реакция идет по каналу образования SiO_2 , затем Si_3N_4 и наиболее слабо образуется SiO .

Выводы

1. Разработан метод получения ультрадисперсного порошка кремния.
2. Предложен новый способ создания сверхнизкоплотной структуры ультрадисперсного порошка кремния путем электростатического осаждения на подложку в плазме коронного разряда.
3. Определены условия протекания СВЧ синтеза в системе кремний-воздух при высоких давлениях.
4. Установлено линейное возрастание скорости горения кремния в воздухе и выход нитрида кремния с увеличением давления.

Литература

1. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Патент СССР № 255221, 1971; патент США № 3726643, 1973; патент Японии № 1098839, 1982.
2. Кубавара О. Сборник публикаций по исследованию обработки материалов. Университет C&co, 1991.
3. Коидзуми М. Химия синтеза сжиганием. – М., 1998.
4. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. – 1971. – № 7. – С. 19.
5. Шкиро В.М., Боровинская И.П., Нерсисян Г.А. // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 14. – С. 58.