

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 541.1+541.451:546;631.832

Поступила в редакцию 31.07.2017

Received 31.07.2017

А. А. Ковалевский, Д. А. Котов, С. В. Гранько, О. М. Чернаусик, К. А. Корзун*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ**

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования ультрадисперсного порошка кремния, полученного путем помола полупроводникового монокристаллического кремния, изучен процесс масштабирования порошков с использованием механохимического измельчения. Установлено, что размерность кристаллитов порошков кремния определяет их физико-химические свойства. Ультрадисперсные порошки кремния с размером частиц ≤ 10 нм легко разлагают воду при комнатной температуре на водород и кислород, они легко окисляются кислородом воздуха и активно взаимодействуют с гидроксидами и кислотами с выделением значительного количества тепла. Скорость насыщения микро- и ультрадисперсных порошков водородом при постоянной скорости потока в проточной системе зависит от температуры процесса гидрирования водорода. Установлено, что гидрид, образующийся при низкой температуре (≤ 573 К) находится в равновесном состоянии при гидрировании в проточном реакторе. С прекращением термического воздействия после гидрирования обработанный порошок переходит в метастабильное состояние. Водород, поступающий в объем микро- и ультрадисперсного порошка кремния в диапазоне температур 373–723 К за счет диффузионного процесса, может реагировать не только с атомами кремния с образованием гидридов типа SiH_2 , но и с гидридами менее активных радикалов типа Si_2H_4 , Si_2H_6 . Процесс гидрирования имеет две явно выраженные стадии. Показано, что температура перехода между стадиями определяется дисперсностью микро- и ультрадисперсных порошков кремния и структурой гидридов на поверхности частиц. В итоге установлено, что за оптимальную температуру гидрирования следует принять температуру 623 К, при которой достигается максимальная подвижность атомов кремния при формировании гидрида. При температуре выше 723 К для гидрида Si_2H_4 (SiH_2) наблюдается резкое уменьшение содержания водорода.

Ключевые слова: теплота сгорания, гидрирование, ультрадисперсные порошки кремния, механическое измельчение

Для цитирования: Физико-химические свойства ультрадисперсных порошков кремния / А. А. Ковалевский [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2018. – Т. 63, № 1. – С. 15–19.

A. A. Kovalevskii, D. A. Kotov, S. V. Granko, O. M. Chernausik, K. A. Korzun*Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus***PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ULTRADISPERSED POWDERS OF SILICON**

Abstract. Experimental investigations of ultradispersed silicon powder produced by mechanical grinding are conducted. The process of scaling powders using mechanochemical grinding was studied. It was found that the dimension of crystallites of the silicon powder determines their physical and chemical properties. Finely divided powders of silicon with a particle size ≤ 10 nm easily decompose water at room temperature into hydrogen and oxygen, they are easily oxidized by air oxygen and actively interact with hydroxides and acids with the release of significant amount of heat. The rate of saturation of micro- and ultradispersed powders with hydrogen at a constant rate of flow in the flow system depends on the temperature of the hydrogen hydrogenation process. It was found that the hydride formed at a low temperature (≤ 573 K) is in an equilibrium state when it is being hydrogenated in a flow reactor. The treated powder passes into a metastable state with the termination of the thermal action after hydrogenation. Hydrogen, entering the volume of micro- and ultradispersed silicon powder in the temperature range 373–723 K due to the diffusion process, can react not only with silicon atoms to form hydrides of the SiH_2 type, but also with hydrides of less active radicals of the type of Si_2H_4 , Si_2H_6 . The hydrogenation process has two distinct stages. It is shown that the temperature of the transition between the stages is determined by the dispersion of micro- and ultradispersed silicon powders and by the structure of hydrides on the particle surface. As a result, it is established that the optimum temperature of hydrogenation should be taken at a temperature of 623 K, at which the maximum mobility of silicon atoms is reached during the formation of hydride. Sharp decrease in the hydrogen content is observed at a temperature above 723 K for the Si_2H_4 (SiH_2).

Keywords: heat of combustion, hydrogenation, ultradispersed silicon powders, mechanical grinding

For citation. Kovalevskii A. A., Kotov D. A., Granko S. V., Chernausik O. M., Korzun K. A. Physico-chemical properties of ultradispersed powders of silicon. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-technichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2018, vol. 63, no. 1, pp. 15–19 (in Russian).

Введение. Проблема получения и использования ультрадисперсных порошков привлекает большое внимание в связи с потребностями порошковой металлургии, производства керамических материалов и наноматериалов, а также термиком.

Микро- и ультрадисперсные порошки ряда элементов (Al, W, Fe, Ti, V, Si и др.) обладают уникальным комплектом физико-технических характеристик [1–5]. Реализация потенциальных возможностей этих порошков может обеспечить значительный экономический эффект, однако широкое их применение сдерживается в основном из-за отсутствия эффективных технологий производства недорогих, качественных и высокодисперсных порошков. Особую актуальность приобретают вопросы, связанные с поиском и применением порошков, по структуре и составу удовлетворяющим нескольким направлениям их использования.

Микро- и ультрадисперсные порошки металлов и неметаллов вводятся в состав гетерогенных конденсированных систем, используемых в качестве твердых топлив в двигателях ракетно-космических комплексов, газогенераторах, системах пожаротушения и других технических устройствах, в качестве металлического горючего, а также как инициаторы процесса горения [4, 5]. Основными характеристиками и требованиями являются химический и гранулометрический состав, а также структура частиц порошка.

Методика исследований. Изучались ультрадисперсные порошки кремния, полученные путем помола полупроводникового монокристаллического кремния КЭФ-20 и КДБ-10 в планетарно-шаровой мельнице РМ-100.

Исследуемые образцы порошков фракционировали по размеру частиц путем седиментации в петролейном эфире. Использовался метод установившейся скорости седиментации, причем искомые величины найдены по изменению скорости накопления осадка, плотности столба суспензии (эмульсии), концентрации частиц на определенном уровне и т. д. Седиментацию для высокодисперсных систем с размером частиц менее 1 мкм (которые в обычных условиях седиментационно устойчивы) проводили в поле центробежных сил. В этом случае применение центрифуг позволяет снизить предел разделения до 0,1 мкм.

Использовали метод дифференциального центрифугирования, который основан на различиях в скоростях седиментации частиц, отличающихся друг от друга размерами и плотностью. При этом разделяемый материал центрифугировался при ступенчатом увеличении центробежного ускорения, которое выбиралось так, чтобы на каждом этапе на дно сосуда для фракционирования осаждалась определенная фракция. В конце каждой стадии осадок отделялся от надосадочной жидкости и несколько раз промывался с целью получения в итоге чистой осадочной фракции.

Фазовый состав определяли в результате рентгеновского анализа на установке ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$), а структурно-морфологические характеристики исследовали посредством сканирующего электронного микроскопа S-4800 Hitachi (Япония), размеры частиц определяли по фотографиям. Химический состав порошков оценивали на растровом электронном микроскопе Steroscan-360 фирмы Cambridge Instruments (Великобритания) с помощью энергетического спектрометра AN10 000 фирмы Link Analytical (Великобритания).

Насыщение порошка кремния водородом при термическом воздействии осуществлялось в графитовых (МПП-8) карбидизированных кюветах с объемом отдельной ячейки 1 см³ в установке эпитаксиального наращивания УНЭС-2П-КА при температуре от 297 до 723 К и в установке «Изотрон 4-150» при давлении водорода 0,1–2,0 МПа и температуре 373–773 К. Использовался водород с точкой росы (213)–(195) К. Количественное содержание водорода оценивалось по разнице веса кюветы до и после насыщения.

Насыщение порошка кремния водородом при плазменном наводороживании проводилось в плазменной установке с керамическим реактором с ВЧ-индуктором, то есть с реактором на базе высокочастотной безэлектродной разрядной системы, позволяющей получать высокую концентрацию радикалов водорода. Давление в камере варьировалось в пределах 100–500 Па, а температура – от 293 до 373 К.

Основные результаты и их обсуждение. Порошки ультрадисперсного кремния – это особая морфологическая форма кремния (Si), получаемая в результате помола микроразмерных порошков. Они характеризуются наличием широкой гаммы различной размерности наночастиц с нарушенной кристаллической решеткой кремния. В зависимости от условий получают разные степени дисперсности порошков и их химический состав.

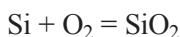
Исследования химического состава порошков, измельченных с использованием стальных шаров и стальных барабанов, показали, что полученные таким образом порошки содержат в своем составе незначительное количество железа (рис. 1).

Причиной наличия железа в составе порошка скорее всего является трение стальных шаров о стальные стенки барабана. Было установлено, что порошки кремния, полученные с использованием алундовых шаров, практически рентгеноаморфны и не содержат в своем составе железа. Они характеризуются более высокой дисперсностью по отношению к порошкам, произведенным в результате механического помола кремния с использованием стальных шаров. Это подтверждается более низкой температурой плавления 1595 К (1687 К) и более высоким значением энтропии, оцененной по результатам калориметрических исследований в бомбовом калориметре. Это значение превышает в 1,4 раза значение энтропии для кристаллитов кремния размером 43 мкм и равно 26,15 Дж/(моль · К). Снижение температуры плавления и увеличение величины энтропии свидетельствуют об увеличении беспорядка в системе аморфизированных порошков кремния и изменении термодинамических параметров системы в целом.

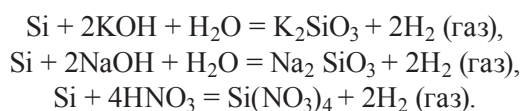
Ультрадисперсные порошки кремния с размером частиц ≤ 10 нм легко разлагают воду при комнатной температуре на водород и кислород по реакции



Они легко окисляются кислородом воздуха по реакции



и активно взаимодействуют с гидроксидами и кислотами с выделением значительного количества тепла:



Такие порошки кремния хорошо поглощают водород при температуре от 373 до 773 К. Установлено, что активация микро- и ультрадисперсных порошков кремния при температуре гидрирования 623 К в течение 30 мин и давлении водорода в проточном реакторе 0,25 МПа приводит к поглощению водорода в количестве, необходимом для образования гидроксида кремния состава SiH₂.

Дифрактограммы на рис. 2 показывают, что в результате такой обработки происходит аморфизация образца. В области, где должны находиться дифракционные максимумы кремния, наблюдается гало (рис. 2, 1). Совокупность данных позволяет предположить, что активация в области температур от 277 до 373 К обуславливает образование рентгеноаморфного гидроксида кремния. Увеличение времени термической активации до 45–60 мин не приводит к изменению фазового состава.

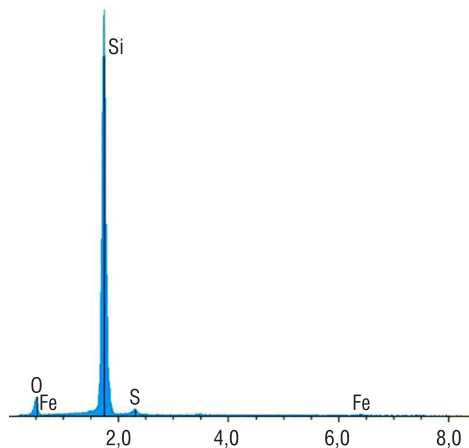


Рис. 1. Высокоэнергетические спектры кремниевого порошка, полученные в результате механического измельчения микро-размерных кристаллитов кремния

Fig. 1. High-energy spectra of silicon powder obtained as a result of mechanical grinding of micro-sized crystallites of silicon

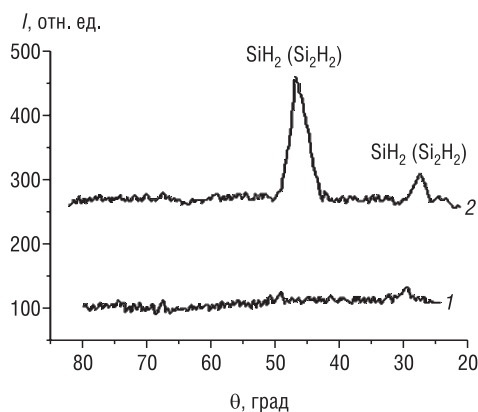
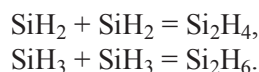


Рис. 2. Дифрактограммы гидрированных микро- и ультрадисперсных порошков кремния: 1 – микродисперсные порошки, 2 – ультрадисперсные порошки

Fig. 2. Diffractograms of hydrogenated micro- and ultrasize powders of silicon: 1 – microsize powders, 2 – ultrasize powders

Аналогичные результаты получены при температуре 673 К и времени активации 5–15 мин. Дальнейшая обработка (гидрирование) в течение 20–30 мин приводит к образованию гидроксида Si_2H_4 (рис. 2, 2) по реакциям:



Гидрид, который получается при низкой температуре (≤ 573 К), находится в равновесном состоянии при гидрировании в проточном реакторе. С прекращением термического воздействия после гидрирования обработанный порошок переходит в метастабильное состояние. Водород, поступающий в объем микро- и ультрадисперсного порошка кремния в диапазоне температур 373–723 К за счет диффузионного процесса, может реагировать не только с атомами кремния с образованием гидридов типа SiH_2 , но и с гидроксидами менее активных радикалов типа Si_2H_4 , Si_2H_6 .

Отсюда можно сделать вывод, что исходный микро- и ультрадисперсный порошок кремния полностью гидрируется по поверхности границ частиц до равновесного состояния. При этом в наводороживании микро- и ультрадисперсного порошка кремния принимают участие и активные центры, возникающие при внедрении водорода, такие как H , Si^{2+} , SiH_2 , SiH_3 и т. п.

Процесс гидрирования имеет две явно выраженные стадии. Температура перехода между стадиями определяется дисперсностью микро- и ультрадисперсных порошков кремния и структурой гидридов на поверхности частиц. Оптимальной температурой гидрирования следует принять температуру 623 К, при которой достигается максимальная подвижность атомов кремния при формировании гидроксида. При температуре выше 723 К для гидроксида Si_2H_4 (SiH_2) наблюдается резкое уменьшение содержания водорода (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость насыщения микро- и ультрадисперсных порошков водородом при постоянной скорости потока в проточной системе зависит от температуры процесса гидрирования водорода. При температуре 673 К оптимальная скорость насыщения химически чистым водородом при скорости потока $20 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ достигается в течение 20–30 мин.

Усиление процесса гидрирования происходит в ВЧ-плазме. В этом случае взаимодействие газовых частиц с поверхностью порошка кремния происходит через следующие стадии:

- недиссоциативная адсорбция:
- диссоциативная адсорбция:
- образование молекулярного продукта:
- десорбция молекулярного продукта:
- удаление остатков:

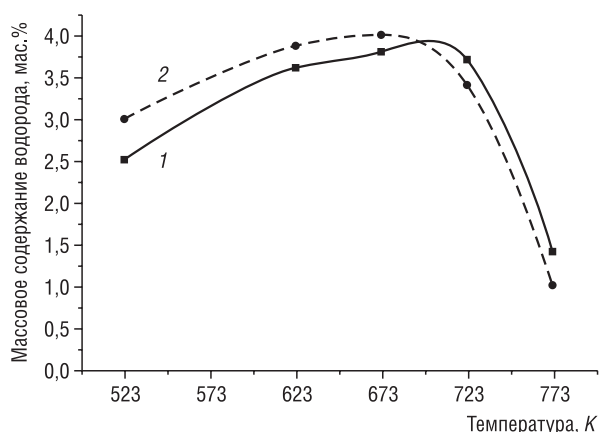
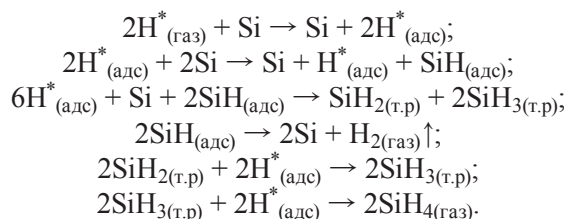


Рис. 3. Накопление водорода в порошке кремния в зависимости от температуры гидрирования: 1 – микродисперсный порошок, 2 – ультрадисперсный порошок

Fig. 3. Accumulation of hydrogen in silicon powder as a function of the hydrogenation temperature: 1 – microsize powders, 2 – ultrasize powders

Благодаря тому что реакционные частицы, такие как атомарный водород, вступают во взаимодействие со связями на поверхности частиц, образуются гидриды в результате ионно-индуцированной диссоциации нейтральных молекул и радикалов водорода, которые были первоначально адсорбированы из газовой фазы. Соответственно освобождающиеся реакционные частицы тут же образуют связи $\text{Si}-\text{H}$ без какой-либо миграции по поверхности. Проникновение атомов водорода в глубину порошков кремния и образование пассивных комплексов между атомами водорода и кремния с учетом различного рода мелких и глубоких центров, а также структурных дефектов приводит к существенной модификации свойств поверхности порошков.

Заклучение. Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что размерность кристаллитов порошков кремния определяет их теплофизические и химические свойства. Значение энтропии для наноструктурированного кремния превышает в 1,4 раза значение энтропии для кристаллитов кремния размером 43 мкм и равно 26,15 Дж/(моль·К), характеризуется более низкой температурой плавления 1595 К (1687 К). Микро- и ультрадисперсные порошки кремния хорошо поглощают водород при температуре от 373 до 773 К.

Список использованных источников

1. Гольдшлегер, У.И. Режимы горения и механизмы высокотемпературного окисления магния в кислороде / У.И. Гольдшлегер, С.Д. Амосов // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 28–39.
2. Громов, А.А. Исследование процесса окисления электровзрывного нанопорошка вольфрама в воздухе / А.А. Громов, А.П. Ильин, В.И. Верашчагин // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2003. – Т. 306, № 6. – С. 59–62.
3. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием / Л.Т. Де Лука [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 80–94.
4. Исследование процесса воспламенения некоторых микро- и наноструктурированных материалов / В.А. Лабунов [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 11. – С. 12–16.
5. О горении микро- и наноструктурированных порошков кремния / А.С. Басаев [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 12. – С. 22–30.

Reference

1. Goldshleger U. I., Amosov S. D. Combustion modes and mechanisms of high-temperature oxidation of magnesium in oxygen. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2004, vol. 40, no. 3, pp. 275–284. DOI: 10.1023/b:cesw.0000028940.02367.3a
2. Gromov A. A., Il'in A. P., Verashchagin V. I. Study of the oxidation of tungsten electric explosive nanopowder in air. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2003, vol. 306, no. 6, pp. 59–62 (in Russian).
3. De Luka L. T., Galfetti L., Severini F., Meda L., Marra Zh., Vorozhtsov A. B., Sedoi V. S., Babuk V. A. Burning of mixed solid fuels with nanosized aluminum. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 680–692. DOI: 10.1007/s10573-005-0080-5
4. Labunov V. A., Kovalevsky A. A., Dolbik A. V., Basayev A. S., Saurov A. N., Reznev A. A. Investigation of the ignition process of some micro- and nanostructured materials. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika = Nano- and Microsystem Technology*, 2007, no. 11, pp. 12–16 (in Russian).
5. Basayev A. S., Saurov A. N., Labunov V. A., Kovalevsky A. A., Dobrego K. V., Reznev A. A. On the combustion of micro- and nanostructured silicon powders. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika = Nano- and Microsystem Technology*, 2009, no. 12, pp. 22–30 (in Russian).

Информация об авторах

Ковалевский Александр Адамович – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Центра 4.13, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a_kovalevsky@mail.ru

Котов Дмитрий Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники, директор Центра 4.13, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kotov@bsuir.by

Гранько Сергей Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники, декан факультета радиотехники и электроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: granko@bsuir.by

Чернаусик Ольга Михайловна – магистр технических наук, научный сотрудник Центра 4.13, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga_komar@tut.by

Корзун Кристина Александровна – магистр технических наук, научный сотрудник Центра 4.13, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kristin.korzun@gmail.com

Information about the authors

Alexander A. Kovalevskii – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Leading Researcher of the Center 4.13, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a_kovalevsky@mail.ru

Dmitry A. Kotov – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Director of the Center 4.13, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kotov@bsuir.by

Sergey V. Granko – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Dean of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: granko@bsuir.by

Olga M. Chernayusik – Master of Engineering, Researcher of the Center 4.13, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga_komar@tut.by

Kristina A. Korzun – Master of Engineering, Researcher of the Center 4.13, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kristin.korzun@gmail.com