



УДК 621.762

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ КРЕМНИЯ С АЗОТОМ

Н.К. Касмамытов, Л.О. Сатаев, Н.Ж. Кайрыев

NUMERICAL CALCULATION OF KINETICS AND REACTION SINTERING OF A SPHERICAL PARTICLES SILICON WITH NITROGEN

N.K. Kasmamytov, L.O. Sataev, N.J. Kajryev

Аннотация. В работе исследованы особенности эволюционного процесса кристаллохимического реакционного синтеза полнотелой сферической частицы кремния в атмосфере азота с фронтальным формированием нитрида кремния в направлении центра шаровидной частицы. Представлены результаты численных расчётов кинетики реакционного спекания сферического кремния в атмосфере азота в зависимости от радиуса частиц, температуры реакционного спекания, давления азота и коэффициента диффузии. Проведен анализ расчётных кривых диффузионного азотирования с реакционным формированием нитрида кремния. Установлены закономерности влияния исходных размеров шаровидного кремния, температуры спекания, давления азота, а также величины коэффициента эффективной диффузии азота на временные темпы роста реакционного формирования нитрида кремния.

Ключевые слова: модельные расчёты; зависимости; температура; радиус; давление; коэффициент диффузии; кинетика; реакция; азотирование; нитрид кремния.

Abstract. The article examines the features of the evolutionary process of crystal-chemical reaction synthesis of a solid spherical silicon particle in a nitrogen space with frontal formation of silicon nitride in the direction of spherical particle center. The article presents the results of a numerical computations of the reaction sintering kinetics of spherical silica in a nitrogen atmosphere that depends on the radius of the particles, the temperature of the reaction sintering, nitrogen pressure and diffusion coefficient. The calculated curves diffusion nitriding with reactionary formation of silicon nitride was analyzed. Regularities of influence of source size spherical Silicon sintering temperature, nitrogen pressure, as well as the effective diffusion coefficient values of nitrogen on temporary growth reaction of silicon nitride formation were developed.

Key words: model calculation; involvement; temperature; radius; pressure; diffusivity; kinetics; reaction; nitrogenation; silicon nitride.

Введение

В работе [1] детально обсуждены особенности физико-математической модели реакционного спекания полнотелых частиц кремния, которые имеют шаровидную форму, в газовой среде азота. Приведены дифференциальные уравнения, с помощью которых описывается процесс реакционного синтеза и формирования нитрида кремния, а также представлены решения этих уравнений с заданными начальными и граничными условиями.

В настоящей работе на базе разработанной модели [1] проведена компьютерная реализация с использованием метода численных расчётов для процесса реакционного превращения кремния в нитрид кремния в атмосфере азота. Важно отметить, что реакционный синтез образования нитрида кремния методом компьютерного моделирования позволяет решать ряд инженерно-технологических задач по получению качественных

реакционно-спечённых керамических изделий на основе нитрида кремния с требуемыми эксплуатационными свойствами, которые применяются в промышленности в качестве огнеупорных и термостойких материалов. Модельный анализ методом численных расчётов позволяет существенно сократить число дорогостоящих экспериментов по получению конкретных по конфигурации (размеров и форм) реакционно-спечённых нитридо-кремниевых изделий, применяемых в промышленности, а также определению оптимальных величин давления газа, температур спекания и других параметров, которые определяют конечные эксплуатационные свойства.

Синтезированный нитрид кремния будет изготавливаться методом реакционного спекания в виде изделий (тиглей, в виде труб-чехлов термопар, и других), применяемых в металлургии и полупроводниковой промышленности, которые используются в качестве огнеупорных материалов с более высокими термостойкими и жаропрочными свойствами.

Цель настоящей работы, изучить кинетику эволюционного процесса кристаллохимического синтеза с фронтальным формированием нитрида кремния в направлении центра полнотелой сферической частицы.

Численные расчёты диффузионного проникновения азота вглубь (в направлении центра) кристаллического шаровидного кремния сопровождаются фронтально-граничным физико-химическим синтезом кремния в нитрид кремния в зависимости от следующих параметров: размера сферической частицы кремния, температуры реакционного спекания, давления азота в реакторе печи, величины эффективного коэффициента диффузии и др.

Для численного расчёта были взяты следующие исходные параметры реакционного спекания шаровидных частиц порошков кремния: радиус кремниевой частицы $R_0 = 15$ мкм, давление азота $P=1$ атм, температура спекания $T=1350^\circ\text{C}$. Эффективный коэффициент диффузии $D_{eff} = 6.2 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Изменение скорости кристаллохимической реакции процесса азотирования кремния бралось в виде экспоненциальной функции в зависимости от температуры $k = 2.27 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{114000}{RT}\right)$ см/с, согласно данным работы [10]. Следует

отметить, что проведенные численные расчёты по кинетике азотирования полнотелой сферической частицы кремния проводились по условию данных собственных экспериментов и других авторов [2-5, 11].

Результаты численных расчётов и их обсуждение

Результаты численных расчетов азотирования шаровидного кремния последовательно представлены на рис. 1-4.

Анализ ряда расчётных кривых азотирования показывают, что на временные темпы роста процесса азотирования кремния существенно влияют исходные размеры (дисперсность) частиц порошков кремния, температура и давление реакционного спекания кристаллического кремния с азотом, а также и величина коэффициента эффективной диффузии азота в кристаллический кремний. На рис. 1 представлены кинетические кривые зависимости глубины фронтального проникновения кристаллохимического синтеза нитрида кремния, т.е. азотирования (X в % процентах) в направлении центра (ядра) полнотелых сферических частиц кремния.

Видно, что с возрастанием размеров (диаметров от 5 до 20 мкм) частиц кремния вступающих в реакцию, временные темпы роста азотирования замедляются. Например, наиболее высокие темпы формирования нитрида кремния наблюдается у частиц с размерами 5 мкм, а наиболее низкие темпы азотирования у частиц с размерами 20 мкм. Для полного азотирования частиц кремния соответственно: с радиусами частиц $R=5$ мкм достаточно 3 часов, а для частиц с $R=10$ мкм – 10 часов, для $R=15$ мкм – 17 часов, для $R=20$ мкм – 30 часов.

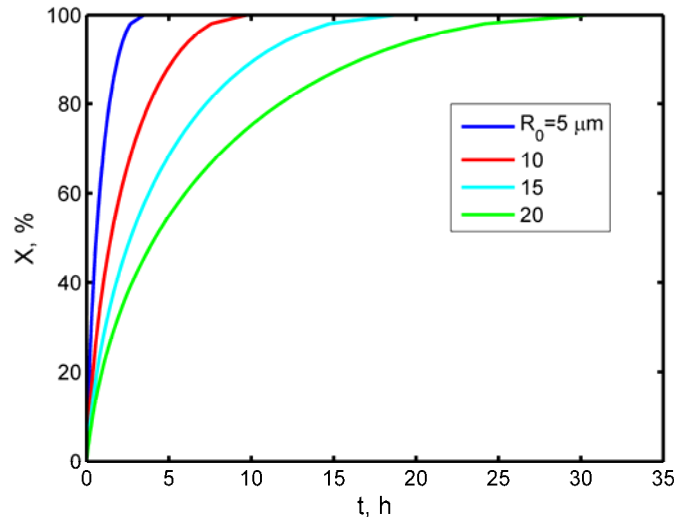


Рисунок 1 – Зависимость превращения шаровых частиц Si в нитрид кремния от времени азотирования: синяя кривая – частица с радиусом $R=5$ мкм; красная – $R=10$ мкм; берюзовая – $R=15$; зеленая – $R=20$ мкм

На рис. 2. приведены численные расчёты в виде нескольких кинетических кривых зависимостей, показывающая глубину проникновения процесса азотирования в шаровидную частицу кремния ($R=15$ мкм) от различных температур реакционного спекания.

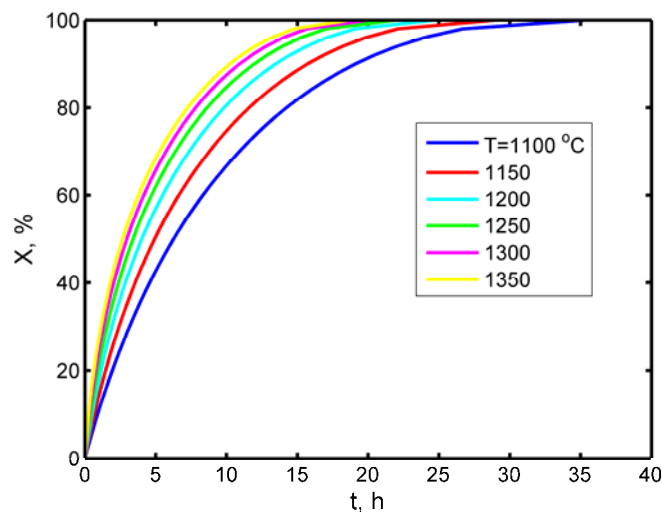


Рисунок 2 – Кинетические зависимости превращения частицы ($R=15$ мкм) Si в нитрид кремния при различных температурах реакционного спекания: синяя кривая – температура спекания $T=1100^{\circ}\text{C}$; красная – $T=1150^{\circ}\text{C}$; берюзовая – $T=1200^{\circ}\text{C}$; зелёная – $T=1250^{\circ}\text{C}$; розовая – $T=1300^{\circ}\text{C}$; желтая – $T=1350^{\circ}\text{C}$

Видно, что при температурах реакционного спекания $1200-1250^{\circ}\text{C}$ для осуществления полного азотирования частицы кремния радиусом $R=15$ мкм требуется порядка 23-24 часов. Под полным азотированием следует понимать реакционный фазовый переход кремния в нитрид кремния во всём объёме шаровидной частицы кремния. Наименьшая продолжительность при реакционном спекании частиц кремния размером $R=15$ мкм в среде азота наблюдается при температуре синтеза $T=1350^{\circ}\text{C}$, причём время полного азотирования для этих размеров частиц составляет 18 часов. При температуре реакционного спекания $T=1100^{\circ}\text{C}$ темпы образования нитрида кремния самые низкие и при времени выдержки 35 часов завершается процесс полного азотирования частицы, т.е при температуре $T=1100^{\circ}\text{C}$

требуется почти в 2 раза больше времени для полного азотирования частицы кремния, чем при температуре спекания $T=1350^{\circ}\text{C}$ (см. рис.2).

Анализ кинетических кривых зависимостей азотирования частицы кремния от давления азота, которые представлены на рис.3 показывают следующие особенности. Во-первых, при увеличении давления азота от 0,8 до 1,2 атм требуемое время для полного азотирования частицы кремния, соответственно, принимает значения от 15 до 24 часов.

Во-вторых, темпы возрастания азотирования в глубь частицы кремния до его ядра заметно быстрее осуществляется при давлениях $P=1,2$ атм, чем при давлении азота равной $P=0,8$ атм.

Следует отметить, что ранее и в настоящей работе экспериментально не проводилось измерение величины коэффициента диффузии атомов азота в кристаллический кремний и в нитрид кремния. Поэтому в априори представляло интерес выявить влияние вариационного изменения величины коэффициента диффузии на кинетику формирования нитрида кремния путем диффузионного проникновения азота в глубь кристаллической частицы кремния.

На рис. 4. приведены расчётные кривые превращения кремниевой частицы (для $R= 15$ мкм) в нитрид кремния при трёх различных значениях эффективного коэффициента диффузии.

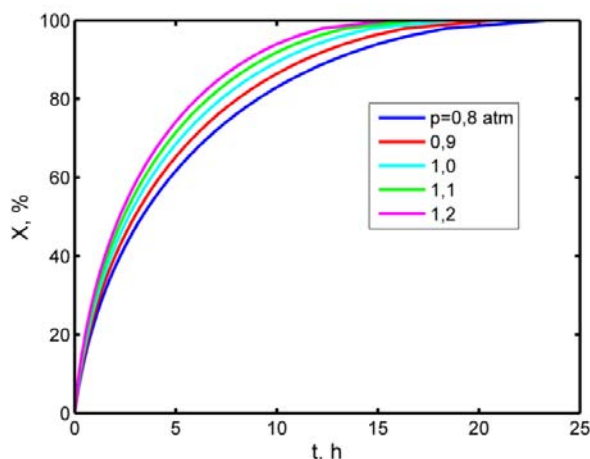


Рисунок 3 – Кинетические зависимости азотирования кремниевой частицы по глубине полнотелой сферической частицы кремния от изменения давления газовой среды (азота): синяя кривая – соответствует $P=0,8$ атм; красная – $P=0,9$; березовая – $P=1,0$; зеленая – $P=1,1$; розовая – $1,2$

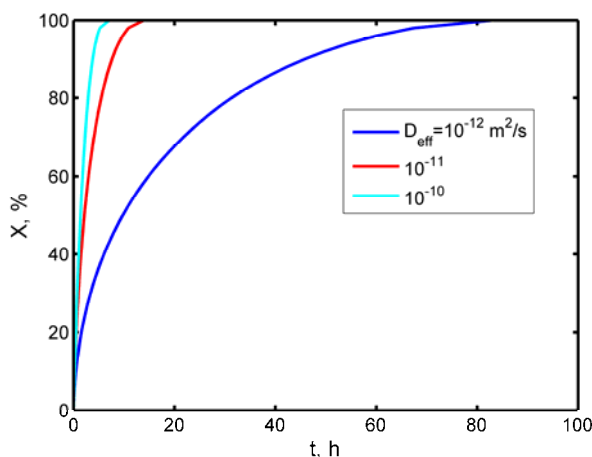


Рисунок 4 – Зависимость превращения Si в нитрид кремния от времени азотирования при различных значениях эффективного коэффициента диффузии: березовая кривая – соответствует $D_{\text{eff}}=10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; красная – $D_{\text{eff}}=10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; синяя – $D_{\text{eff}}=10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$

Видно, что вариация коэффициента диффузии атомов азота в кристаллический кремний от $D_{\text{eff}}=10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ до $D_{\text{eff}}=10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ показывает, что при уменьшении коэффициента диффузии на два порядка приводит в свою очередь к уменьшению темпов превращения кремния в нитрид кремния в глубь частицы по времени спекания в 10-13 раз.

Другими словами для полного превращения частицы кремния в нитрид кремния при коэффициенте диффузии равной $D_{\text{eff}}=10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ требуется 6-8 часов, а при коэффициенте $D_{\text{eff}}=10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ – свыше 80 часов.

Таким образом, результаты модельных исследований полученных методом численных расчётов показали, что кристаллохимический синтез кремния в атмосфере азота вначале протекает на внешней поверхности сферической частицы кремния, причём до тех пор, пока внешний слой поверхности кремния полностью не превратится в нитрид кремния. При этом во внутренних слоях полнотелой сферической частицы кремния имеется остаточный кремний, который ещё в реакцию не вступает, а находится на стадии диффузионного насыщения кристаллической решётки кремния атомами азота. С течением определённой продолжительности времени, постепенно фронтальная зона химической реакции продвигается вовнутрь сферической частицы кремния, оставляя за собой нитрид кремния, а впереди непрореагировавшую центральную часть исходного кристаллического кремния. Численные расчёты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными реакционного синтеза. Несомненно, в дальнейшем для улучшения расчётных результатов и их хорошего согласования с экспериментальными данными, следует провести уточнение физико-математической модели, которая учитывала бы особенности морфологии кремниевых частиц, структуры и пористости спекаемого порошкового тела.

Заключение

Методом компьютерной реализации проведены численные расчёты кинетики реакционного спекания нитрида кремния на базе нестационарной физико-математической модели. Расчётные кривые получены для заданных условий, взятых из собственных экспериментальных данных, полученных в процессе реального реакционного спекания микрочастиц кремния в газовой среде азота. На основе анализа расчётных кинетических кривых реакционного спекания полнотелых сферических частиц кремния в зависимости от температуры реакции, давления азота, радиуса сферических частиц кремния, а также вариации давления азота в реакторе печи сделаны следующие выводы:

- при температуре спекания 1300°C по сравнению с 1200°C темпы роста реакционного формирования нитрида кремния вглубь кремниевой частицы при взаимодействии последнего с азотом возрастает почти в два раза;
- с увеличением размеров (радиусов от 5 до 20 мкм) частиц кремния в четыре раза, вступающих в реакцию с азотом, приводит к замедлению времени полного синтеза кремния в нитрид кремния в 10 раз;
- увеличение давления азота в реакционной камере от 0,8 до 1,2 атм. приводит к сокращению времени азотирования кремния почти в два раза.

Полученные в настоящей статье расчётные результаты существенно способствуют сокращению дорогостоящих экспериментов при получении реакционно-спеченных изделий методом азотирования кристаллического кремния в атмосфере азота, которые применяются в полупроводниковой промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касмамытов Н.К., Сатаев Л.О., Кайрыев Н.Ж. Модельные исследования кинетики реакционного спекания полнотелых сферических частиц кремния в азоте // Вестник науки и образования Северо-Запада России: электронный журнал, 2018. Т.4, № 3. С. 108-115, URL: <http://vestnik-nauki.ru/wp-content/uploads/2018/04/2018-№3-Kasmamytov.pdf>.

2. Касмамытов Н.К. Реакционное спекание и свойства нано- и ультра структурированных керамокомпозиционных материалов // Перспективные материалы, 2011. № 3. С. 208-213.
3. Касмамытов Н.К. Особенности структурообразования нано- и ультрадисперсных керамокомпозиционных материалов на основе шламовых отходов кремниевого производства // Перспективные материалы, 2011. № 3. С. 201-207.
4. Касмамытов Н.К., Мураталиева В.Ж. Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования реакционно-спечённых керамокомпозиционных материалов // Материалы Международ. науч. техн. конф., посвящ. 55-летию КГТУ им. И.Раззакова. Бишкек: КГТУ, 2009. С. 569-571.
5. Касмамытов Н.К. Структурообразование керамокомпозиционного материала на основе нитрида кремния // Бишкек: КРСУ им 1 президента России Б.Н. Ельцина, 2011. 94 с.
6. Сатаев Л.О., Кайрыев Н.Ж., Касмамытов Н.К. Одномерная физико-математическая модель реакционного спекания отформованных ультрадисперсных порошков кремния в атмосфере азота // Современные тенденции развития науки и технологий: периодический научный сборник. Белгород, 2016. № 4-1. С. 40-46.
7. Касмамытов Н.К., Сатаев Л.О., Кайрыев Н.Ж. Двумерная нестационарная модель реакционного спекания кремния в атмосфере азота // Европейский фонд инновационного развития: II-е Международные научные чтения памяти Софьи Ковалевской: Москва ЕФИР, 2016. С. 5-8.
8. Levenspiel, Octave. Chemical reaction engineering Kine tics. New York, N.Y. 1999, pp. 566-579.
9. Joshi A.S., Peracchio A.A., Grew K.N., Chiu W.K.S. Lattice Boltzmann method for continuum, multi-component mass diffusion in complex 2D geometries/ J. Phys. D Appl. Phys. V.40, No. 9, 2007, pp. 7593-7600.
10. Shao-wu Yin, Li Wang, Li-ge Tong, Fu-ming Yang, and Yan-hui Li./ Kinetic study on the direct nitridation of silicon powders diluted with α -Si₃N₄ at normal pressure.// International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2013. V.20. No 5, pp. 493-494.
11. Касмамытов Н.К. Утилизация отходов кремниевого производства: технология, керамика, структура, свойства и применение // Бишкек: Белек, 2010. 236 с.

REFERENCES

1. Kasmamytov N.K., Sataev L.O., Kairyev N.J. *Modelnye issledovaniya kinetiki reakcionnogo spekaniya polnotelyh sfericheskikh chastis kremniya v azote* [Model studies of the kinetics of the reaction sintering solid spherical particles of Silicon in nitrogen] *Vestnik nauki i obrazovaniya Severo-Zapada Rossii: jelektronnyj zhurnal*, 2018. V.3, No3. Available at: <http://vestnik-nauki.ru/wp-content/uploads/2018/04/2018-№3-Kasmamytov.pdf>.
2. Kasmamytov N.K. *Reakcionnoe spekание i svoistva nano- i ultra strukturirovannykh keramokompozicionnykh materialov* [High-pressure reaction sintering and properties of nano- and ultra structured materials keramokompozicionnykh] *Perspective materials*, 2011. No 3, pp. 208-213.
3. Kasmamytov N.K. *Osobennosti strukturoobrazovaniya nano- i ultradispersnykh keramokompozicionnykh materialov na osnove shlamovykh othodov kremnievogo proizvodstva* [Features nano-structure formation and ultrafine keramokompozicionnykh slime waste materials based on silicon production] *Perspective materials*, 2011. No 3, pp. 201-207.
4. Kasmamytov N.K., Muratalieva V.J. *Rengenostrukturnye i rentgenofazovye issledovaniya reakcionno- spehennykh keramokompozicionnykh materialov* [X-ray diffraction and rentgenofazovye study of reactive keramokompozicionnykh sintered materials]. International researcher Tech. conf, Dedi. 55 years - KSTU. Herald of KSTU I.Razzakov, Bishkek: KSTU, 2009, pp. 269-274.

5. Kasmamytov N.K. *Strukturoobrazovanie keramokompozicionnogo materiala na osnove nitride kremniya* [Cross-linking ceramic-kompozition material based on silicon nitride] Bishkek: KRSU, 2011. 94 p.
6. Kasmamytov N.K., Sataev L.O., Kajryev N.J. *Odnomernaiy fiziko-matematicheskaiy model reakcionnogo spekaniya otformovannykh ultradispersnykh poroshkov kremniya v atmosfere azota* [Physico-mathematical model of one-dimensional reaction sintering of ultrafine powders molded Silicon in a nitrogen atmosphere] Belgorod: Modern trends in science and technology, 2016. No 4-1, pp. 40-46.
7. Kasmamytov N.K., Sataev L.O., Kajryev N.J. *Dvumernayia nestasionarnaiya model reakcionnogo spekaniya kremniya v atmosfere azota* [2D Nonstationary model of reactionary Silicon sintering in atmosphere nitrogen]. II international scientific readings in memory of Sofia Kovalevskaya, Moscow: EFIR: 2016, pp. 5-8.
8. Levenspiel, Octave, *Chimisheskaiya reaksiya injenernykh rinetik* [Chemical reaction engineering Kinetics] New York, 1999, pp.566-579.
9. Joshi A.S., Peracchio A.A., Grew K.N., Chiu W.K.S. *Metod reshotki Boltsmana dlya kontinuum, multi – component mass difusii v kompleksnoi 2D geometrii.* [Lattice Boltzmann method for continuum, multi-component mass diffusion in complex 2D geometries] J. Phys. D Appl. Phys. 2007. V.40. No 9, pp.7593–7600.
10. Shao-wu Yin, Li Wang, Li-ge Tong, Fu-ming Yang, and Yan-hui Li. *Kinetik stadi on ze direct nitrideishin of silikon povdes dilated viz α -Si₃N₄ et normal presshua* [Kinetic study on the direct nitridation of silicon powders diluted with α -Si₃N₄ at normal pressure] International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2013. V. 20. No 5, pp. 493-494.
11. Kasmamytov N.K. *Utilizasiya othodov kremnievogo proizvodstva: tehnologiya, keramika, struktura, svoistva i primeneniya* [Utilization of waste silicon production: technology, ceramics, structure, properties and application] Bishkek: Belek, 2010. 236 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Касмамытов Нурбек Кыдырмышевич

Институт физико-технических проблем и материаловедения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Бишкек, Кыргызская Республика, доктор физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе,

E-mail: nurkas@mail.ru

Kasmamytov Nurbek Kydyrmyshevich

The National Academy of Sciences Kyrgyz Republic, Institute of physical and technical problems of materials science of NAS KR, Bishkek, Kyrgyz Republic, doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor, Deputy Director on scientific work,

E-mail: nurkas@mail.ru

Сатаев Лесбек Орынгалиевич

Аспирант кафедры «Физики» Кыргызского государственного университета им. И. Арабаева, Кыргызская Республика, г. Бишкек,

E-mail: leke_1974@mail.ru

Sataev Lesbek Oryngalievich

PhD student at the Department of Physics, Kyrgyz State University in the name of I. Arabaev, Bishkek, Kyrgyz Republic.

E-mail: leke_1974@mail.ru



Кайрыев Нурлан Жутанович

Институт физико-технических проблем и материаловедения Национальной Академии Наук, г.Бишкек, Кыргызская Республика, старший научный сотрудник лаборатории «Порошковых материалов» кандидат физико-математических наук,

E-mail: n.kajryev@mail.ru

Kajriev Nurlan Jutanovich

The National Academy of Sciences Kyrgyz Republic, Institute of physical and technical problems of materials science of NAS KR, Laboratory of powder materials, Bishkek, Kyrgyz Republic, candidate of physico-mathematical sciences;

E-mail: n.kajryev@mail.ru

Корреспондентский почтовый адрес и телефон для контактов с авторами статьи:

720071, Бишкек, Чуй проспект, 265-а , ИФТПиМ НАН КР, приемная дирекции института. Касмамытов Н.К.

+996 312 64-27-06