

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КЫРГЫЗСКО-РОССИЙСКИЙ СЛАВЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина

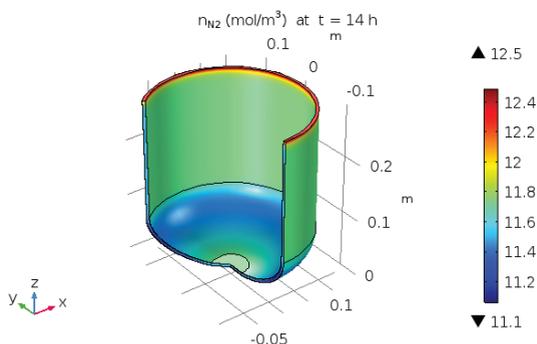
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Институт физики имени академика Ж. Жеенбаева

Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Монография



Бишкек 2023

УДК 666.792
ББК 35.20
К 28

Рецензенты:

М.М. Кидибаев, д-р физ.-мат. наук, профессор, академик НАН КР,
Р.М. Султаналиева, д-р физ.-мат. наук, профессор
Кыргызского государственного технического университета
им. И. Раззакова, чл.-корр. НАН КР,
В.М. Лелевкин, д-р физ.-мат. наук, профессор
Кыргызско-Российского Славянского университета им. Б.Н. Ельцина

Рекомендовано к изданию
Научно-техническим советом КРСУ им. Б.Н. Ельцина
и Ученым советом Института физики им. акад. Ж. Жеенбаева НАН КР

Касмамытов, Н.К., Кайрыев, Н.Ж.

К 28 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ: монография / Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2023. – 188 с.

DOI: 10.36979/978-9967-19-995-8-2023

ISBN 978-9967-19-995-8

В монографии представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований, проведенных в лаборатории «Порошковых материалов» Института физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР и кафедры «Физика и микроэлектроника» и лаборатории «Физики твердого тела» Кыргызско-Российского Славянского университета.

Разработаны технологии получения нитридкремниевых материалов методом реакционного спекания порошкового кремниевого изделия в среде азота. Приведены технологические стадии и особенности режимов получения реакционно-спеченного нитрида кремниевого материала. Изучены закономерности формирования структуры и свойств нитрида кремния и кинетика процесса реакционного синтеза. Сделан анализ движущих сил реакционного спекания кремниевых изделий в среде азота, а также областей применения нитридокремниевых материалов. Разработана физико-математическая модель, описывающая диффузионно-реакционный синтез нитрида кремния порошковых кремниевых изделий различной конфигурации (формы и размеров) в среде азота. Методами численных расчетов с использованием программных пакетов MATLAB и COMSOL Multiphysics получены и проанализированы численные пространственно-временные зависимости синтеза нитрида кремния для конкретных форм и размеров изделий. Исследовано влияние температуры, давления газа, формы и размеров изделий на реакционное спекание кремниевых порошковых материалов. Показана возможность выявления оптимальных режимов азотирования кремниевых изделий и управления данным процессом.

Монография предназначена для широкого круга специалистов, работающих в области керамического производства, инженеров и технологов, а также будет полезной научным работникам, магистрантам, аспирантам и докторантам, которые занимаются вопросами физического материаловедения и физики твердого тела. Данная монография вполне может быть полезна и для студентов дипломников вузов, специализирующихся по направлениям физики конденсированного состояния и порошкового керамического материаловедения.

УДК 666.792

ББК 35.20

© ГОУВПО КРСУ, 2023

© Касмамытов Н.К., Кайрыев Н.Ж., 2023

ISBN 978-9967-19-995-8

STATE EDUCATIONAL INSTITUTION
OF HIGHER PROFESSIONAL EDUCATION
KYRGYZ-RUSSIAN SLAVIC UNIVERSITY
named after the first President of the Russian Federation B.N. Yeltsin

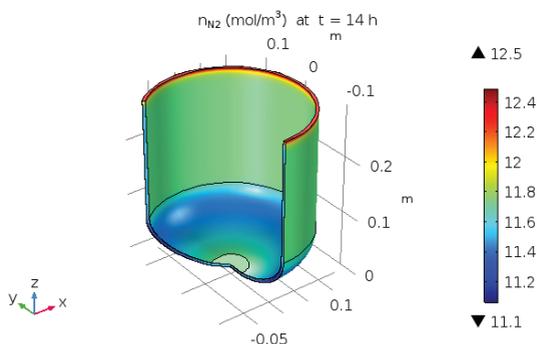
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE KYRGYZ REPUBLIC

Institute of physics named academician J. Jeenbaev

N.K. Kasmamytov, N.Z. Kairyev

EXPERIMENTAL AND MODEL INVESTIGATIONS OF REACTION SINTERING OF SILICON NITRIDE

The monograph



Bishkek 2023

UDC 666.792
LBC 35.20
K 28

Reviewers:

M.M. Kidibaev, doctor of physical and mathematical sciences,
professor, academician of the NAS of the Kyrgyz Republic,
R.M. Sultanalieva, doctor of physical and mathematical sciences,
Professor Kyrgyz State Technical University named after Iskhak Razzakov,
corresponding member of the NAS of the Kyrgyz Republic,
V.M. Lelevkin, doctor of physical and mathematical sciences, professor
of Kyrgyz-Russian Slavic University named after B.N. Yeltsin

The monograph is recommended for publishing by the Scientific Technical Council
of KRSU named after B.N. Yeltsin, by the Academic Council
of the Institute of physics named academician J. Jeenbaev NAS KR

Kasmamyrov N.K., Kairyev N.Z.

K 28 EXPERIMENTAL AND MODEL INVESTIGATIONS OF REACTION SINTERING OF
SILICON NITRIDE: The monograph. – Bishkek: Publishing house KRSU, 2023. – 188 p.

DOI: 10.36979/978-9967-19-995-8-2023
ISBN 978-9967-19-995-8

The monograph presents the results of experimental and theoretical studies conducted jointly in the laboratory of “Powder Materials” in the Institute of Physics named after Academician Zh. Jeenbayev of the Kyrgyz Republic National Academy of Sciences, and the Department of Physics and Microelectronics as well as the Laboratory of Solid State Physics of the Kyrgyz-Russian Slavic University.

Technologies for the production of silicon nitride materials by reaction sintering of powdered silicon products in nitrogen medium have been developed. The technological stages and features of obtaining reaction-sintered silicon nitride modes are given. The regularities of the structure formation and properties of silicon nitride and the kinetics of the reaction synthesis process are studied. The analysis of the driving forces behind the reaction sintering of silicon products in a nitrogen medium, as well as the areas of application of silicon nitride materials, is made. Based on the results of our own experimental studies, a physic-mathematical model has been developed describing the diffusion-reaction synthesis of variously configured powdered silicon products in a nitrogen medium. Numerical calculations using MATLAB and COMSOL Multiphysics software packages were used to obtain and analyze numerical space-time dependences of silicon nitride synthesis for specific shapes and sizes of products. The effects of temperature, gas pressure, shape and size of products on the reaction sintering of silicon powder materials are investigated. The possibility of identifying optimal modes of silicon products nitriding and controlling this process is shown.

The monograph is intended for a wide range of specialists working in the field of ceramic production, engineers and technologists, as well as researchers for undergraduates, postgraduates and doctoral students dealing with physical materials science and solid state physics. This monograph may well be useful for graduate students of universities specializing in condensed matter physics and powder ceramic materials science.

UDC 666.792
LBC 35.20
© SEIHPE KRSU, 2023
© Kasmamyrov N.K., Kairyev N.Z., 2023

ISBN 978-9967-19-995-8

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	11
1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ	14
1.1. Достоинства нитрида кремния и методы получения нитридокремниевых материалов	14
1.2. Технология получения и режимы реакционного спекания нитрида кремния	17
1.3. Внешние параметры, управляющие процессом реакционного синтеза нитрида кремния	30
1.4. Закономерности формирования микроструктуры нитрида кремния в процессе реакционного синтеза	33
1.5. Пористость реакционно-спечённых изделий нитрида кремния	39
1.6. Диффузионные процессы массопереноса при реакционном спекании	42
1.7. Кристаллохимическое превращение насыщенного твердого раствора Si-N в нитрид кремния – Si_3N_4	52
1.8. Диффузия Кнудсена в пористых материалах	54
1.9. Твердотельные химические реакции и их кинетические модели в гетерогенных процессах в системе «газ-твёрдое вещество»	57
2. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ	62
2.1. Процессы, протекающие при реакционном спекании пористых кремниевых изделий в атмосфере азота	64
2.2. Постановка задачи	67

2.3. Математическая модель	68
2.4. Физико-химические свойства и коэффициенты переноса реагирующих твердых и газообразных фаз	70
2.5. Математическая модель с другой формой представления кинетики азотирования	78
3. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ И КОМПЬЮТЕРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ.....	83
3.1. Численные методы для решения уравнений с частными производными.....	83
3.2. Метод конечных разностей	85
3.3. Метод контрольных объемов	91
3.4. Численная реализация одномерной модели в сферических координатах	100
3.5. Методы решения систем линейных алгебраических уравнений	106
3.6. Компьютерная реализация математических моделей в COMSOL Multiphysics	112
4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ	122
4.1. Аналитическое представление кинетики реакционного спекания шаровидного кремния в среде азота	123
4.2. Результаты аналитических расчетов реакционного спекания шаровидной частицы кремния в среде азота.....	130
4.3. Реакционное спекание пористых кремниевых порошковых изделий в среде азота с учетом диффузии Кнудсена	136
4.4. Реакционное спекание цилиндрического пористого образца	147

4.5. Численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для тонкостенных изделий	159
4.6. Численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для толстостенных изделий	167
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	175
ЛИТЕРАТУРА	178

CONTENTS

PREFACE	11
1. EXPERIMENTAL ASPECTS OF THE REACTION SINTERING OF SILICON NITRIDE.....	14
1.1. Advantages of silicon nitride and methods for obtaining silicon nitride materials.....	14
1.2. Reaction sintering of silicon nitride products.....	17
1.3. External parameters controlling the process of reactive synthesis of silicon nitride	30
1.4. Regularities of silicon nitride microstructure in the process of reaction synthesis	33
1.5. Porosity of reaction-sintered silicon nitride products	39
1.6. Diffusion processes of mass transfer during reaction sintering	42
1.7. Crystallochemical Conversion of Saturated Si-N Solid Solution to Silicon Nitride - Si_3N_4	52
1.8. Knudsen's diffusion in porous materials.....	54
1.9. Solid-state chemical reactions and their kinetic models in heterogeneous processes in the "gas-solid" system	57
2. PHYSICAL AND MATHEMATICAL MODEL OF POROUS PRODUCT REACTION SINTERING.....	62
1.1. Processes occurring during the reaction sintering of porous silicon products in a nitrogen atmosphere	64
1.2. Problem statement	67

1.3. Mathematical model	68
1.4. Physic-chemical properties and transfer coefficients of reacting solid and gaseous phases	70
1.5. A mathematical model with a different form of representation of nitriding kinetics.....	78
2. NUMERICAL METHODS AND COMPUTER IMPLEMENTATION OF MATHEMATICAL MODELS.....	83
2.1. Numerical methods used to solve partial differential equations	83
2.2. Finite difference method.....	85
2.3. Control volume method.....	91
2.4. Numerical implementation of a one-dimensional model in spherical coordinates.....	100
2.5. Methods for solving discrete analogs of equations	106
2.6. Computer implementation of models in COMSOL Multiphysics.....	112
3. RESULTS OF NUMERICAL CALCULATIONS OF THE REACTION SYNTHESIS OF SILICON NITRIDE	122
3.1. Analytical representation of reaction sintering kinetics of spherical silicon in a nitrogen medium.....	123
3.2. Numerical calculations of the reaction sintering of a spherical silicon particle in a nitrogen medium.....	130
3.3. Calculations of reaction sintering of porous silicon powder products in a nitrogen medium taking into account Knudsen diffusion	136
3.4. Calculations of reaction sintering of a cylindrical porous sample.....	147
3.5. Calculations of the reaction synthesis of silicon nitride for thin-walled products	159

3.6. Calculations of the reaction synthesis of silicon nitride for thick-walled products	167
CONCLUSION.....	175
LITERATURE	178

ПРЕДИСЛОВИЕ

В монографии представлены результаты совместных научных исследований сотрудников лаборатории «Порошковые материалы» Института физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР и сотрудников лаборатории «Физики твердого тела» Кыргызско-Российского Славянского университета.

В первой главе приведено описание известных, практически безотходных, экологически чистых и ресурсосберегающих технологий получения новых керамокомпозиционных материалов на основе нитрида кремния методом реакционного синтеза порошковых кремниевых изделий в атмосфере азота.

Однако для получения реакционно-спеченных керамокомпозиционных изделий на основе нитрида кремния с оптимальной структурой и с требуемыми функциональными свойствами, отличающихся по форме и размерам, необходимо проведение серии предварительных дорогостоящих экспериментов.

Для изучения процессов, протекающих при реакционном спекании порошков кремния в среде азота и для выявления оптимальных условий реакционного спекания, необходимо учитывать ряд особенностей, в частности: скорость диффузионного азотирования кристаллического кремния и реакционного превращения его в нитрид кремния; кинетику эволюции изменения относительной концентрации азота в процессе реакционного спекания пористого кремниевого изделия, а также влияние внешних регулируемых параметров реакционного спекания и ряд других характеристик. Решение данной проблемы существенно упрощается с помощью теоретического анализа и численного моделирования процессов нагрева и реакционного синтеза нитридкремниевых изделий, которые позволяют сократить до минимума серию дорогостоящих экспериментов.

В этой связи во второй и третьей главах предлагаемой монографии подробно описывается моделирование реакционного спекания нитрида кремния с приведением методик численных расчетов. Описаны физико-математические модели реакционного синтеза кристаллического кремния в атмосфере азота для различных по форме и размерам порошковых кремниевых изделий, отформованных из мелкодисперсного кремния. Представлены аналитические и численные решения дифференциальных уравнений модели с помощью программных пакетов MATLAB и COMSOL Multiphysics на основе данных собственных экспериментов. Моделирование процесса реакционного азотирования кремния основано на физических законах процесса диффузии, тепло- и массопереноса вещества, газодинамики, а также гетерогенной кристаллохимической реакции, протекающей между атомами кристаллической решётки зерен кремния и газового азота.

Проведено обобщение экспериментальных и теоретических результатов исследований диффузионного азотирования кремния в среде азота с протеканием кристаллохимической реакции и образованием нитрида кремния. Пространственно-временные закономерности реакционного синтеза нитрида кремния в виде расчетных зависимостей позволили выявить оптимальные режимы получения нитридкремниевых изделий для различных форм и размеров изделий.

Авторы выражают глубокую признательность профессору, д.ф.-м.н. В.П. Макарову, который активно участвовал в обсуждении результатов и внес ряд ценных замечаний. Авторы также благодарны всем сотрудникам лаборатории порошковых материалов Института физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР, аспиранту Л.О. Сатаеву и сотрудникам лаборатории «Физика твердого тела» Кыргызско-Российского Славянского университета за проведение совместных экспериментальных и теоретических исследований.

Монография рассчитана не только для научных работников и инженеров, работающих в области порошкового и керамического

материаловедения, но также будет полезна для аспирантов и студентов-магистров, обучающихся по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния и других смежных специальностей.

Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайриев

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ

1.1. Достоинства нитрида кремния и методы получения нитридокремниевых материалов

В настоящее время в ряде отраслей черной и цветной металлургии, в стекольной и огнеупорной промышленности, а также при производстве полупроводников все большее применение находят керамокомпозиционные материалы на основе нитрида кремния [1–9, 12–14, 21, 24]. Нитридокремниевые материалы обладают комплексом уникальных свойств: в них отсутствует ползучесть вплоть до температур 1600 °С в атмосфере воздуха, они имеют высокую термо- и коррозионную стойкость, высокий модуль упругости и обладают повышенной химической инертностью к агрессивным средам, включая плавиковую кислоту.

Нитрид кремния – это уникальный керамический материал, являющийся неорганическим соединением кремния и азота с ковалентной связью. Нитрид кремния по классификации относится к группе так называемых неоксидных керамик, в которых не содержатся атомы кислорода. Формула нитрида кремния записывается в виде Si_3N_4 [1–5].

Таким образом, изделия из нитрида кремния сочетают комплекс свойств: повышенную твердость, прочность и термостойкость, низкий коэффициент трения, эрозионную и химическую устойчивость во многих агрессивных средах [6, 7, 58, 60]. Это перспективный материал будущего, благодаря которому перестраиваются различные технологические производства современной промышленности. Например, такие, как химико-металлургические, золотодобывающие промышленные предприятия

и всевозможные перерабатывающие заводы. Нитрид кремния и керамокомпозиционные материалы на его основе обладают комплексом повышенных физико-химических и физико-механических свойств, что приводит к широкому их применению в технике и промышленности. Нитриды кремния и керамокомпозиционные материалы на их основе обладают высокой твердостью, достаточной трещиностойкостью, прочностью и термпрочностью, имеют низкую плотность, инертны практически во всех агрессивных средах – кислотах и щелочах, низкий ТКЛР, хорошие диэлектрические характеристики. Наряду с этими свойствами, при изготовлении нитридокремниевых изделий следует отметить их невысокую стоимость и доступность исходного сырья. Все это доказывает перспективность использования Si_3N_4 и материалов на его основе в различных отраслях промышленности: машиностроении, инструментальном производстве, ракетной технике, химии, электронике, электро- и радиотехнике и других отраслях [30].

В настоящее время существуют различные способы получения нитрида кремния: прямое азотирование порошка кремния [6–14], метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10, 14], метод плазмохимического синтеза [9, 13], а также так называемые методы осаждения из газовой фазы и термическая диссоциация. Каждый из перечисленных выше методов имеет свои преимущества и недостатки.

Одним из них наиболее распространённых методов получения нитрида кремния является метод химического осаждения [8, 11], которое происходит в интервале температур от 700 до 900 °С. Следует отметить, что при использовании этого способа получается соединение в аморфном виде. Кроме того, при этом способе не удастся получить нитрид кремния в чистом виде.

С помощью метода химического осаждения получается нитрид-кремниевый материал с примесями водорода, который достигает по массе 8 %. Наличие в аморфной структуре нитрида кремния примесей водорода приводит к образованию между атомами азота и кремния водородных связей. Имеются экспериментальные зависимости содержания атомов водорода в нитриде

кремнии от температуры осаждения [8, 11, 13], а также от соотношения исходных веществ в газовой смеси. Наибольшее содержание водорода проявляется в нитриде кремния, если осаждать его в условиях низких температур и при высоких значениях концентрации аммиака в газообразной смеси. Если проводить процесс в малом соотношении содержания аммиака к дихлорсилану, то нитридкремниевый материал будет включать в своем составе достаточно большое количество кремния, что приводит к ухудшению диэлектрических свойств нитридкремниевого материала. Электросопротивление нитридкремниевого материала, полученного методом осаждения, зависит от температурных условий, при которых его получают.

Получение нитрида кремния методом осаждения является сложным и «капризным» процессом, где требуется учитывать разнообразные условия, чтобы получаемая керамика соответствовала предъявляемым физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Следует учитывать, в какой области промышленности собираются использовать нитридкремниевую керамику, в зависимости от этого необходимо ответственно подходить к условиям проведения осаждения [8]. В основе метода осаждения из газовой фазы лежит реакция взаимодействия галогенидов кремния или силана с аммиаком. В реакционную камеру подают смесь галогенида с газом-носителем и аммиак.

В работе [10] рассмотрена азидная технология получения нитридов. Представлены результаты экспериментально-теоретических исследований процесса синтеза микро- и нанопорошков нитрида кремния в системе « $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ - NaN_3 » в режиме горения. Определены параметры горения и синтеза. Исследована морфология частиц микро-и нанопорошков нитрида кремния.

Другим распространённым методом получения нитрида кремния является плазмохимический метод синтеза. В методе плазмохимического синтеза (ПХС) нитрид кремния получают в низкотемпературной плазме (5000–10000К). Порошок кремния вводится в струю азотно-аргонной плазмы, где он реагирует с азотом, и образовавшийся нитрид кремния отделяют

с помощью воздушного потока и фильтра. Метод ПХС позволяет синтезировать ультратонкие порошки нитрида кремния с большой удельной поверхностью и высокой дефектностью кристаллической решетки.

Плазмохимический синтез как метод, также применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп со средним размером частиц менее 50 нм. Поскольку наночастицы, получаемые плазмохимическим синтезом, имеют большую избыточную энергию, то их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме.

Важно отметить, что все описанные выше методы синтеза нитрида кремния позволяют получать ультра- и микродисперсные порошки нитрида кремния, один из недостатков которых заключается в том, что они не позволяют получать готовые конечные объёмные изделия больших размеров, а получают только порошок нитрида кремния в качестве сырья для методов порошковой металлургии (прессования, экструзии, шликерного литья и др.), с помощью которых изготавливают конечные формы большеобъёмных изделий, применяемых на практике [23, 24].

В отличие от описанных выше методов, основное преимущество метода реакционного спекания заключается в том, что получение нитридкремниевых изделий включает в себя два процесса в одном. Другими словами, используя способы порошковой металлургии, в частности метода шликерного формования порошков кремния, получают требуемое конечное изделие, и в среде азота при заданных температурах спекания путем кристаллохимической реакции получают большеобъёмные нитридкремниевые изделия конечной формы, применяемые на практике.

1.2. Технология получения и режимы реакционного спекания нитрида кремния

Разработка новых керамокомпозиционных материалов для высокотемпературной приборной техники, элементарных узлов двигателей, огнеупорной промышленности и др. [1–6, 10, 15–27,

38, 56, 59, 75], от которых требуются низкие значения коэффициента линейного теплового расширения с сочетанием комплекса необходимого уровня механических и теплостойких свойств, является важным физико-техническим аспектом нанотехнологий и наноматериалов. Среди легких и относительно недорогих по цене керамик, удовлетворяющих этим требованиям, можно выделить, как наиболее перспективные, керамокомпозиционные нитридкремниевые материалы, синтезированные на основе ультрадисперсных порошков кремния в среде азота. Поэтому создание новых ультрадисперсных керамокомпозиционных материалов на основе нитрида кремния с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а также способов их производства и использования их в качестве жаропрочных и термостойких изделий в технике и производстве является одним из перспективных направлений.

В дальнейшем под ультраструктурированными керамокомпозиционными материалами (УКМ) будем понимать материалы, микроструктура которых состоит из нитевидных кристаллов, размеры которых по диаметру лежат в диапазоне от 20 до 500 нм, а длина – от 1 до 15 мкм. Другими словами, УКМ включает в себя субмикроструктурные ультрадисперсные нитевидные кристаллы, размеры которых по диаметру охватывают наноразмерный уровень.

В этом разделе рассмотрены ключевые технологические стадии при разработке технологии получения УКМ на основе ультрадисперсных порошков кремния методом реакционного спекания. Получение УКМ проводилось методом вакуумного спекания ультрадисперсных порошков кремния с элементами так называемой реакционной молекулярной «самосборки» атомов кремния с атомами азота через газовую фазу, и их конденсации на поверхность частиц кремния с образованием зародышей нитридкремниевых кристаллов и их дальнейший рост в виде нанонитевидных кристаллов, а также диффузионного азотирования по объему частиц кремния с последующим кристаллохимическим превращением в нитрид кремния.

В настоящее время в связи с интенсивным развитием новых технологий во всех отраслях промышленности требуются новые керамокомпозиционные материалы, которые способны работать при более высоких температурах (свыше 1300 °С) в агрессивных средах с высоким ресурсом эксплуатационных свойств. Повышение надежности и долговечности керамических материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях, является важной задачей в первую очередь для таких отраслей, как машиностроение, металлургия цветных и драгметаллов, атомная энергетика, авиационная и космическая техника, полупроводниковая и стекольная промышленность, и многие другие. Поэтому зачастую традиционные керамические и жаропрочные изделия и конструкционные механизмы в ряде случаев уже не удовлетворяют постоянно растущим температурным воздействиям (выше 1300 °С), определенным жесткими, агрессивными условиями эксплуатации.

Наиболее эффективным путём преодоления этой проблемы является получение УКМ на основе нитрида кремния, которые по целому комплексу свойств будут значительно превосходить традиционные керамические материалы.

Для того чтобы синтезировать конечные керамокомпозиционные материалы с ультракристаллической структурой на основе нитрида кремния требуется осуществить ряд последовательных технологических операций: произвести препарирование порошка кремния, установить условия и режимы просушки, обжига и помола исходных ультрадисперсных порошков кремния в шаровых мельницах. После чего из них можно изготавливать шликер с последующим его формованием в прессформе. Перед реакционным синтезом, который осуществляется в камере вакуумной печи, отлитые шликерные изделия УКМ обязательно должны проходить технологическую операцию, связанную с выпаркой термопластической связки из шликерных отформованных изделий.

Таким образом, технологию получения УКМ на основе нитрида кремния можно представить в виде технологической блок-схемы, которая состоит из следующих последовательных технологических стадий: подготовки и препарирования исходного

кремниевого порошка, помола порошка кремния в шаровой мельнице до требуемой тонины, изготовление из керамической массы требуемого шликера с введением пластификаторов, шликерное литье керамической массы в прессформу, извлечение шликерных изделий из прессформы, выпарка пластификатора из шликерных изделий. Заключительной операцией является реакционный синтез шликерных изделий в среде азота (рисунок 1.1). Детально все технологические стадии по получению изделий УKM на основе нитрида кремния описаны в монографии [6]. Коротко остановимся на заключительной технологической стадии – реакционного спекания шликерных кремниевых изделий в атмосфере азота. Реакционное спекание шликерных изделий УKM является важным и доминирующим во всей технологической цепочке, поскольку она формирует конечную структуру и свойства УKM. Хотя все предыдущие технологические операции также определенным образом влияют на характер формирования структуры и свойства изделия.

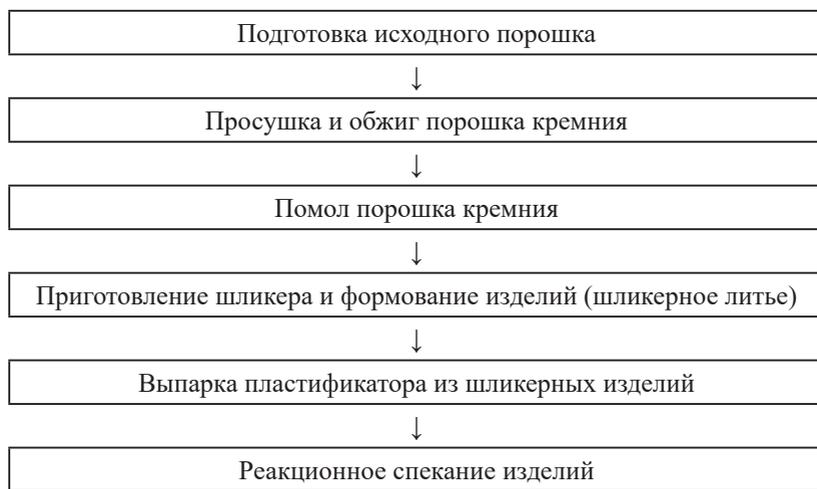


Рисунок 1.1 – Технологические стадии получения УKM на основе нитрида кремния

После выпарки пластификатора из шликерных изделий УКМ их загружают на предметный стол реактора вакуумной печи, после чего откачивают воздух из камеры. Воздух откачивают до тех пор, пока в реакционной камере не установится высокий вакуум $p = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. Достигнув высокого вакуума в реакторе печи, проводят ступенчатый нагрев изделий УКМ с шагом 20 °С до температуры 900 °С. В этом интервале температур проводят ступенчатый нагрев с поэтапным удалением остаточного пластификатора из изделий УКМ через газовую фазу. Параллельно с выпаркой остаточного пластификатора осуществляются процессы обезвреживания, частичного восстановления оксидных соединений железа и никеля благодаря наличию углеводородной атмосферы. На каждой температурной ступени проводятся определённые по длительности выдержки до тех пор, пока полностью из рабочего объёма реактора не удалятся выделившиеся газовые фазы. После установления первоначального вакуума температура нагрева поднимается на следующую температурную ступень. При достижении температуры $T = 900$ °С, газовыделение полностью прекращается и в камере реактора устанавливается высокий вакуум $p = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. При этой температуре проводится длительная температурная выдержка 6–12 часов в зависимости от массовой загрузки изделий УКМ. Длительная выдержка при температуре $T = 900$ °С способствует окончательному рафинированию шликерных изделий УКМ по примесям (удаляются в виде летучих соединений), а также активному протеканию процессов диффузионной гомогенизации в УКМ.

Следующим этапом спекания УКМ является напуск азота в реактор при температуре $T = 900$ °С. Дальнейшее повышение температуры протекает в газовой среде азота. Напуск азота в камеру печи проводят медленно, доведя давление в камере до $p = 0,25$ атм с постепенным увеличением давления азота в камере до $p = 1,25$ атм с ростом температуры спекания.

На рисунке 1.2 представлен график режима реакционного спекания УКМ. Условно, полный режим реакционного спекания УКМ можно разделить на пять термо-временных участков,

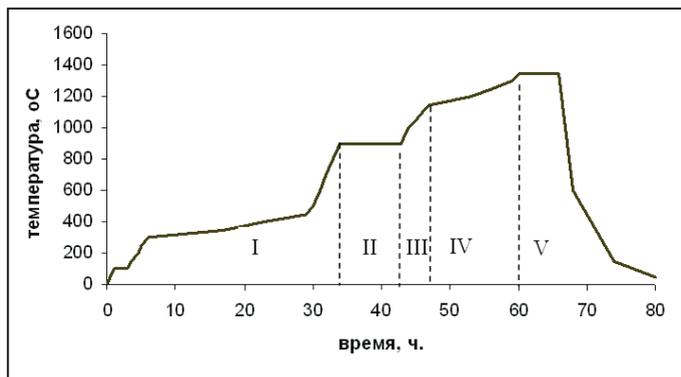


Рисунок 1.2 – Режим реакционного синтеза УКМ на основе нитрида кремния

которые на графике выделены пунктирными линиями и обозначены римскими цифрами для удобства описания процессов, происходящих при реакционном спекании.

На температурном участке I в интервале температур от $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводится ступенчатый нагрев, обусловленный следующими особенностями. При температурах нагрева от $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводится удаление основной массы остаточного пластификатора из шликерных образцов УКМ. При температурах нагрева $T = 50\div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит обезвоживание и обильное газовыделение за счёт испарения компонентов пластификатора наиболее легкоплавкого компонента остаточного парафина, воска и поверхностно-активного вещества из шликерных образцов. При температурах $50\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ остаточный пластификатор поэтапно расплавляется и вытекает из заготовки на предметный стол печи. На каждой температурной ступеньке нагрева образцов УКМ, начиная с $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в реакторе печи падает давление вакуума до $p = 1,33 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$, что обусловлено поэтапным переходом пластификатора в газообразное состояние. Газообразные соединения пластификатора (а также другие летучие соединения, образовавшиеся в рабочей камере реактора) выкачиваются с помощью вакуумных насосов.

В интервале температур (100÷400 °С) через каждые 20 °С проводятся продолжительные выдержки до тех пор, пока давление вакуума в камере не установится равным $p = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. Только при достижении в реакторе высокого вакуума, температуру нагрева начинают медленно поднимать до следующей температурной ступени. В этой температурной области из шликерных образцов УКМ удаляется практически вся основная масса легкоплавкого компонента остаточного парафина и воска. Газообразный парафин и воск откачивают из камеры реактора вплоть до температуры $T = 700$ °С. Следует отметить, что из камеры печи удаляется не весь пластификатор, часть пластификатора конденсируется на стенках вакуумной печи в местах, где температура ниже чем $T = 50$ °С.

При дальнейшем повышении температуры нагрева от $T = 700$ до 900 °С пластификатор полностью удаляется, но при этих температурах нагрева в реакторе наблюдается очередное снижение давления вакуума до $P = 10^{-4} \div 10^{-5}$ Па, что связано с сублимацией химически связанных примесей и соединений на поверхности частиц кремния. При температуре спекания $T = 900$ °С, спустя определенное время выдержки, в реакторе устанавливается первоначальный вакуум $P = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па.

Во второй температурной области II температура поддерживается постоянной равной $T = 900$ °С и проводится длительная выдержка в несколько часов (6÷10 ч), которая зависит от массовой загрузки изделий УКМ. Такой достаточно продолжительный нагрев необходим для достижения равномерного прогрева по всему объёму всех изделий, а также для полного протекания процессов рафинирования и гомогенизации.

Отметим, что при температуре спекания $T = 900$ °С можно проводить достаточно длинные температурные выдержки, так как частицы ультрадисперсного порошка кремния при этой температуре спекания практически не припекаются друг к другу и их усадка в образцах не обнаруживается, т. е. изделия не изменяют свою форму, размеры и пористость.

После достижения однородного прогрева всех изделий, по всему объему печи производят медленный напуск азота в камеру печи и давление в реакторе поэтапно доводят до $P = 1,25$ атм. Азот в камеру реактора подается при комнатной температуре, поэтому он напускается медленно малыми порциями для того чтобы температура в камере не опускалась ниже $T = 850$ °С.

С этого момента начинается III температурный интервал спекания. После напуска азота в камеру, температуру в камере вновь доводят до $T = 900$ °С и выдерживают в течение одного часа. Если реакция между кремнием и азотом не происходит при этой температуре, то её медленно поднимают до $T = 950$ °С с шагом $\Delta T = 10$ °С в течение одного часа. При температуре нагрева $T = 950$ °С изделия УКМ выдерживают в течение ещё одного часа. При этой температуре может наблюдаться «первичная» реакция между кремнием и азотом (по интенсивности незначительная). В результате первичной реакции кремния и азота давление в камере печи падает на несколько единиц $p = 0,05\text{--}0,3$ атм. Первичная реакция между частицами кремния и азотом, как показывают опыты, проявляется при температурах $T = 950\div 1050$ °С. Очевидно, что первичная реакция протекает на наимельчайших наночастицах кремния, которые диффузионно первыми насыщаются атомами азота до требуемой концентрации. Предполагается, что для наночастиц температура $T = 950\div 1050$ °С достаточна для кристаллохимической реакции и образования нитрида кремния. Другими словами, происходит процесс термической активации – переход насыщенного твёрдого раствора кремния азотом в активное реакционноспособное состояние под воздействием тепловой энергии с образованием нитрида кремния.

Важно отметить, что в первичной реакции участвуют самые мельчайшие частицы кремния, размеры которых порядка 10–100 нм. Учитывая, что массовое содержание таких частиц мало, то реакция между кремнием и азотом протекает короткое время и впоследствии останавливается. Реакция происходит в местах контакта и на развитых поверхностях частиц кремния с образованием нанокристаллов нитрида кремния. В более крупных

частицах кремния, размеры которых порядка 100–1000 нм и более (за счёт диффузии атомов азота в кремний через газовую фазу), происходит ещё недостаточное насыщение кремния азотом, и их концентрация недостаточна для протекания реакции при данной температуре. Очевидно, что протекание реакции в этих частицах кремния пока ещё невыгодно с энергетической точки зрения, ещё не образовался насыщенный твёрдый раствор Si – N по всему объёму частицы. Дальнейшее повышение температуры спекания до $T = 1000 \div 1050$ °С приводит к более ощутимому уменьшению давления азота в камере реактора, что обусловлено вступлением в реакцию новых более крупных частиц кремния с азотом. При этих температурах спекания на графике зависимости $T(t)$ заметно наблюдаются малые колебания температуры в реакторе (потенциометр фиксирует малые колебания температуры), обусловленные выделением дополнительного тепла в процессе реакции и вовлечением в реакцию всё больше новых и новых частиц кремния с азотом.

Известно, что реакция между кремнием и азотом протекает экзотермически, т. е. с выделением тепла Q , и аналитически эту реакцию можно записать в виде формулы:



Далее, давление газа N_2 в камере реактора доводится до $p = 1,45$ атм, причём напуск азота осуществляют достаточно медленно, чтобы температура в реакторе печи не понизилась. Если реакция с течением определенного времени останавливается, то температуру вновь повышают до $T = 1100 \div 1150$ °С и проводят выдержку в течение 2-х часов. В этом случае возможно продолжение реакции либо она может отсутствовать. Неадекватность протекания процесса реакции при этих температурах следует связывать с фракционным составом частиц кремния (либо отсутствием определенных по размеру частиц кремния, либо их наличием) в исходных образцах УКМ.

Если реакция с течением определенного времени не наблюдается, то температуру спекания повышают до $T = 1220\text{--}1250$ °С.

В этом интервале температур спекания происходит лавинообразная реакция между частицами кремния и азота. В камеру реактора через каждую минуту-две напускается азот для того, чтобы поддерживать давление в камере реактора в пределах от $P = 1,25$ до $P = 1,45$ атм. Реакция протекает очень интенсивно и продолжительность её может составлять от нескольких минут до 2-х часов в зависимости от массы и объёма загруженных образцов в камеру. Выделяемая теплота при реакции приводит к вовлечению всё новых и новых частиц кремния с более крупными размерами. Теплота, выделяющаяся в процессе экзотермической реакции между кремнием и азотом, не приводит к ощутимому росту температуры в камере реактора. Это обусловлено тем, что выделенная теплота компенсируется напуском холодного азота. Экспериментальные исследования микроструктуры показывают, что химическая реакция между частицами кремния и азотом протекает вначале в поверхностных областях образцов с последующим постепенным проникновением вглубь по её сечению.

В конце температурной области III (рисунок 1.2) и до начала лавинообразного протекания реакции (область IV) темпы реакции постепенно начинают спадать и протекают равномерно. Продолжительность выдержки, при равномерном протекании реакции, может составлять 3–12 часов в зависимости от массовой загрузки изделий в реакционную камеру, а также от размеров и толщины стенок изделий.

Как правило, не дожидаясь сильного спада реакции и её остановки, поднимают температуру спекания до $T = 1280\text{--}1320$ °С, реакция продолжает протекать равномерно (каждые 15–20 минут в камеру напускается азот и давление в камере поддерживают равным $P = 1,45$ атм). Спустя некоторое время (2÷6 ч) выдержки, реакция начинает спадать и возможно её прекращение. Для того чтобы убедиться, что реакция полностью протекла во всех частицах кремния с азотом, т. е. во всем объёме кремниевого изделия образовался нитрид кремния, поднимают температуру спекания до $T = 1350$ °С предварительно установив постоянное давление в реакторе равное $P = 1,45$ атм. Если при повышении

температуры выше 1350 °С давление в реакторе начинает возрастать и становится $P > 1,45$ атм, то считают, что химическая реакция между всеми частицами кремния и азотом полностью завершилось с образованием нитрида кремниевого керамокомпозиционного материала.

Заключительный этап в процессе реакционного спекания (рисунок 1.2, температурная область V) соответствует охлаждению вакуумной печи. Охлаждение камеры реактора вместе с образцами осуществляют следующим образом. Вначале спечённые образцы охлаждают до температуры $T = 600$ °С в течение первого часа. Затем они медленно остывают вместе с печью до комнатной температуры. После охлаждения до комнатной температуры готовые реакционно-спечённые образцы УКМ на основе нитрида кремния извлекаются из печи.

На рисунке 1.3 показана фактография тонкой структуры УКМ на основе нитрида кремния, полученная с помощью растрового электронного микроскопа. Видно, что субмикроструктура в поровых пространствах, вдоль которых происходит разрушение УКМ, представляет собой нитевидные кристаллы нитрида кремния различной длины (1–15 мкм) и толщины (50–600 нм). Фактографические исследования показали, что микроструктура реакционно-спечённых УКМ состоит из хаотично выросших

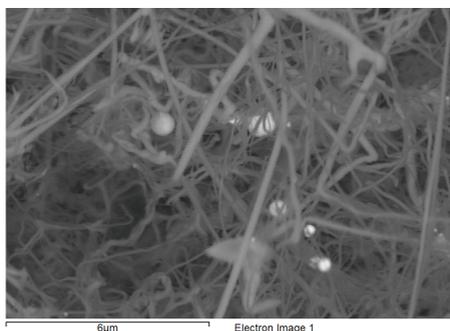


Рисунок 1.3 – Нитевидные кристаллы нитрида кремния в микроструктуре в реакционно-спечённом УКМ

нано- и ультранитевидных кристаллов нитрида кремния, которые в совокупности формируются наподобие «войлочной» структуры.

Таким образом, разработанная технология реакционного спекания позволяет получать из ультрадисперсных порошков кремния в среде азота в интервале температур спекания 1200÷1320 °С наноструктурированный керамокомпозиционный материал на основе нитрида кремния.

Вследствие длительной продолжительности выдержки реакционного спекания УКМ при температуре $T = 1320$ °С нитевидные нанокристаллы, образовавшиеся на начальном этапе синтеза, очевидно подвергаются рекристаллизационному росту через газовую фазу, что приводит к укрупнению нитевидных кристаллов по толщине. Более детально особенности формирования микроструктуры УКМ будут представлены в последующих разделах данной работы и в работах [6, 17, 18, 24].

Таким образом, под реакционным спеканием кремния в среде азота следует понимать реакционное твердофазное спекание, сопровождающееся процессом уплотнения и упрочнения спекаемого изделия за счет диффузионного азотирования с последующим реакционным формированием нитрида кремния. Реакционно спекаемый материал уплотняется путем образования нового кристаллического вещества в виде соединения Si_3N_4 . В процессе спекания происходит своеобразная диффузионная пропитка газом пористой твердой фазы кремниевого изделия через открытые сообщающиеся поры шликерного изделия газообразным азотом, который диффундирует в кристаллическую решетку кремния и при высокой температуре вступает в реакцию.

Для получения керамокомпозиционных материалов на основе нитрида кремния, в керамическую массу дополнительно вводят в качестве добавок другие тугоплавкие фазы (например, карбид кремния, углерод и др.), после чего осуществляют реакционное спекание.

Для получения нитридкремниевого изделия на практике осуществляют ряд последовательных технологических операций. На первой стадии исходное порошковое сырье подвергается

мокрому помолу в шаровой мельнице до требуемой кондиции. На второй стадии, после их просушки, в помолотый порошок добавляют пластификатор (парафин) и некоторые другие ингредиенты, и изготавливают пластичный шликер, который формируется в прессформу. На третьей стадии из отлитых шликерных изделий выпаривают пластификатор. После этого их спекают в электропечи в среде азота, где происходит синтез нитрида кремния.

Образование нитрида кремния осуществляется путем кристаллохимического взаимодействия ультрадисперсных порошков кремния с диффузионно проникающими в них атомами азота. В первую очередь в реакцию с атомами азота вступают самые мельчайшие, так называемые наночастицы кремния. Эта реакция протекает с элементами реакционной молекулярной «самосборки» атомов кремния с атомами азота через газовую фазу и их конденсации на поверхность частиц кремния с образованием зародышей нитридокремниевых соединений, и их дальнейший рост в виде нанонитевидных кристаллов в поровых пространствах. Эксперименты показывают, что между более крупными частицами кремния внутри изделия вдоль границ их зерен образуется первичный кристаллический каркас из нанонитевидных кристаллов нитрида кремния. Этот образовавшийся нитридокремниевый каркас между частицами в поровом пространстве не дает возможности изделию подвергнуться усадке при дальнейшей реакции при более высоких температурах спекания. Детально это явление описано в работах [6, 18, 21–24, 27].

Образование первичного нанонитевидного кристаллического каркаса нитрида кремния в опытных образцах после реакционного спекания приводит к уменьшению пористости изделия приблизительно на 2÷3 %, причем уменьшение пористости сопровождается без усадки образцов. Другими словами, до реакционного спекания пористость образцов составляет 31–32 %, а после спекания с образованием первичных нитевидных кристаллов нитрида кремния пористость у готовых спеченных образцов соответственно уменьшается до значений 28–30 %.

1.3. Внешние параметры, управляющие процессом реакционного синтеза нитрида кремния

Заключительной операцией при получении нитрида кремния является реакционное спекание, в процессе которого формируется требуемая конечная микроструктура и свойства нитридкремниевых изделий. Подробно это описано в ряде работ [6, 18, 21–24]. Коротко отметим, что в камере реактора электропечи создается вакуум $P = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па, после чего осуществляют ступенчатый нагрев опытных изделий с температурным шагом $T = 20$ °С до температуры $T = 900$ °С. В интервале температур до 200 °С проводят медленный по длительности ступенчатый нагрев для осуществления поэтапного удаления остаточного пластификатора из опытных изделий через газовую фазу путем медленного выпаривания пластификатора.

При достижении $T = 900$ °С проводят окончательное рафинирование опытных изделий по примесям посредством определенной выдержки при этой температуре. Выдержка также способствует активному протеканию процессов диффузионной гомогенизации. Далее в камеру печи при температуре $T = 900$ °С, где установлены шликерные образцы, запускается азот. Азот подается при комнатной температуре. Дальнейшее ступенчатое повышение температуры выше $T = 900$ °С (печи с образцами) протекает в газовой среде азота под давлением $P = 1.25 \div 1,5$ атм.

На рисунке 1.4, а, б представлены графики зависимости режимов ступенчатого реакционного спекания шликерных кремниевых изделий в атмосфере азота.

Напуск азота сопровождается выдержкой при $T = 900$ °С, выдержка зависит от массовой загрузки изделий в камеру печи. Цель такой достаточно продолжительной выдержки при 900 °С – достижение равномерного прогрева по всему объёму изделий и газа, а также это необходимо для полного протекания процессов рафинирования и гомогенизации. Экспериментом установлено, что первичная реакция начинает протекать между наночастицами кремния

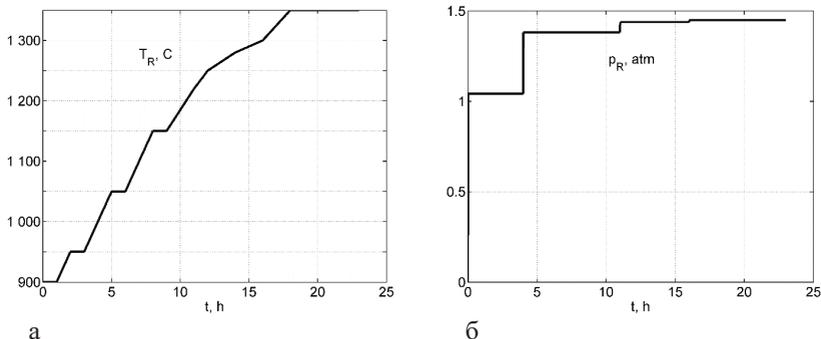


Рисунок 1.4 – Экспериментальные зависимости температуры (а) и давления (б) азота в печи от времени спекания

и азотом. Как показывают результаты экспериментов, первичная реакция наблюдается уже при температурах $T = 950 \div 1050$ °С. В результате первичной реакции кремния с азотом, давление в камере печи падает на несколько долей единиц $P = 0,05 \div 0,3$ атм. При этих температурах на самых мельчайших наночастицах кремния происходит процесс термической активации – переход насыщенного твёрдого раствора кремния азотом в активное реакционноспособное состояние под воздействием тепловой энергии с образованием нитрида кремния. В первичной реакции участвуют самые мельчайшие наночастицы кремния, размеры которых порядка 10–100 нм. Учитывая, что массовое содержание таких наночастиц мало, реакция между кремнием и азотом протекает определённое время и впоследствии останавливается. Реакция происходит в местах контактов частиц и на поверхностях частиц кремния с образованием нанокристаллов нитрида кремния [27]. В более крупных наночастицах кремния, размеры которых порядка 100–1000 нм и более (за счёт диффузии атомов азота в кремний через газовую фазу), происходит ещё недостаточное насыщение кристаллической решетки кремния азотом, и их концентрация недостаточна для протекания реакции при температурах $T = 950 \div 1050$ °С. Очевидно, протекание реакции в этих частицах кремния пока ещё

невыгодно с энергетической точки зрения, ещё не образовался требуемый насыщенный твёрдый раствор Si – N по всему объёму частицы. Дальнейшее повышение температуры спекания до $T = 1050\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к более ощутимому уменьшению давления азота в камере реактора, что обусловлено вступлением в реакцию новых более крупных частиц. При этих температурах спекания на графике зависимости $T(t)$ наблюдаются малые колебания температуры в реакторе (потенциометр фиксирует малые колебания температуры), обусловленные выделением дополнительного тепла в процессе реакции и вовлечением в реакцию всё больше и больше новых частиц кремния с азотом. Известно [3, 11, 30], что реакция между кремнием и азотом протекает экзотермически, т. е. с выделением тепла, и аналитически эту реакцию можно записать в виде: $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + Q$. Уменьшение давления азота в камере печи в результате реакции до значений 1,25 атм, постоянно восстанавливается напуском азота в камеру до первоначального давления 1,5 атм. Причём напуск азота в камеру реактора осуществляют достаточно медленно, чтобы температура в реакторе не понизилась. Если реакция с течением определенного времени останавливается, то температуру вновь повышают на $50\text{ }^\circ\text{C}$ и проводят определенную выдержку. В этом случае возможно продолжение реакции, либо она может отсутствовать. Неадекватность протекания процесса реакции при этих температурах следует связывать с фракционным составом (либо отсутствием определенной фракции по размеру частиц кремния, либо их наличием) частиц кремния в исходных образцах [27]. Если реакция с течением определенного времени не наблюдается, то температуру спекания медленно повышают до $T = 1220\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$. Опыты показывают [6, 27], что при этих температурах спекания происходит «лавинобразная» реакция между частицами кремния и азотом. В камеру реактора практически через каждую минуту напускается азот для того, чтобы поддерживать давление в камере реактора в пределах от $P = 1,25$ атм до $P = 1,5$ атм. В этом случае реакция протекает очень интенсивно и продолжительность её может составлять несколько часов в зависимости от массы и объёма загруженных

образцов. Выделяемая теплота при реакции приводит к вовлечению всё новых и новых частиц кремния с более крупными размерами. Теплота, выделяющаяся в процессе экзотермической реакции между кремнием и азотом, не приводит к заметному росту температуры в камере реактора. Это обусловлено тем, что выделенная теплота компенсируется напуском холодного азота.

Растровой электронной микроскопией и микрорентгеноспектральным анализом было показано [6, 16, 27], что химическая реакция между частицами кремния и азотом протекает вначале в поверхностных областях образцов с последующим постепенным проникновением вглубь по её сечению.

Как правило, на практике, не дожидаясь сильного спада темпов реакции и её остановки, поднимают температуру спекания до $T = 1280\text{--}1320$ °С, реакция продолжает протекать равномерно (каждые 15–20 минут в камеру напускается азот и давление в камере поддерживают равной $P = 1,5$ атм). Спустя некоторое время выдержки реакция начинает спадать и возможно её прекращение. Для того чтобы убедиться, что реакция во всех частицах кремния с азотом протекла полностью по всему объёму изделия, температуру спекания поднимали до $T = 1350$ °С, предварительно установив постоянное давление в реакторе равное $P = 1,5$ атм. Если при дальнейшем повышении температуры выше 1350 °С давление газа в реакторе начинает возрастать, но при этом газ не подается в камеру печи, то считают, что химическая реакция между всеми частицами кремния и азотом полностью завершилось с образованием нитрида кремния [27]. Заключительным этапом процесса спекания является медленное охлаждение камеры электропечи вместе со спеченными изделиями до комнатной температуры.

1.4. Закономерности формирования микроструктуры нитрида кремния в процессе реакционного синтеза

Известно, что знание закономерностей формирования структуры в материалах, в частности, при реакционном спекании

ультрадисперсных порошков кремния в газовой среде азота [6, 16, 18, 24–26] является необходимым и важным не только для разработки технологии получения нитридокремниевых материалов, но и важно для направленного регулирования структуры, которая предопределяет физико-механические свойства УКМ.

Многообразие методов получения нитридокремниевых материалов требует детального изучения и выявления особенностей формирования микроструктуры в процессе каждой конкретной разработанной технологии их получения, поскольку, в конечном счете, сформировавшаяся микроструктура керамики предопределяет её физико-механические и эксплуатационные свойства.

Анализ литературных данных об особенностях формирования структуры нитридов кремния в зависимости от технологий и условий их получения, состава размеров и других параметров и внешних факторов показывает, что кристаллическая структура материалов на основе нитрида кремния может формироваться различным образом. Например, может образоваться нитридокремниевый материал с широким диапазоном его состава – от стехиометрических до нестехиометрических составов нитрида кремния. Благодаря использованию таких методов как нейтроноструктурного анализа, ядерного магнитного резонанса, а также метода каналлирования были идентифицированы структурные составы нестехиометрических нитридов различных металлов и неметаллов. Здесь важно отметить, что нестехиометричность в нитридных фазах приводит к статистическим смещениям ближайших атомов в кристаллической решётке с образованием ближнего упорядочения. В работе [27] показано, что отклонение от стехиометрического состава нитридов кремния приводит к существенным изменениям периода кристаллической решётки. Наряду с этим, в работах [18, 26, 27] рентгеноструктурными исследованиями были установлены следующие особенности в формировании структуры. Например, в процессе реакционного формирования нитрида кремния методом азотирования, в случае наличия в исходной керамической смеси кремния примесей углерода, наблюдается следующее: период кристаллической решётки

нитрида кремния заметно уменьшается, что объясняется замещением атомов азота атомами углерода с образованием нестехиометрического тройного соединения карбонитрида кремния.

По результатам работ [18, 27], где детально проводились фактографические и микрорентгеноспектральные исследования микроструктуры реакционно-спеченных нитридкремниевых материалов, было показано, что их микроструктура в областях межпоровых пространств и областях межчастичных контактов формируется из хаотично выросших нано- и ультранитевидных кристаллов нитрида кремния в виде «леса» нитевидных кристаллов нитрида кремния наподобие «войлочной» структуры (рисунков 1.5, а, б). Вследствие длительной продолжительности выдержки реакционного синтеза нитрида кремния при температуре спекания $T = 1320$ °С, нитевидные кристаллы, образовавшиеся на первоначальном этапе, в дальнейшем подвергаются кристаллизационному росту через газовую фазу, что приводит к укрупнению нитевидных кристаллов по толщине.

В работах [18, 26, 27] дан подробный морфологический анализ нитевидных кристаллов нитрида кремния. Коротко отметим, что нитевидные кристаллы нитрида кремния имеют как

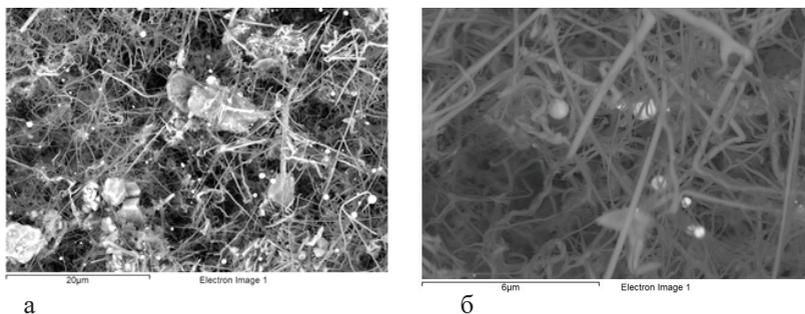


Рисунок 1.5 – Микрофотографии поверхности изломов микроструктуры в поровых пространствах образцов нитрида кремния: нитевидно-игольчатые кристаллы при малом (а) и большом (б) увеличениях

идеальную прямолинейную, так и искаженную криволинейную формы различных размеров, как по толщине, так и по длине кристаллов.

Анализ локального микроструктурного состояния нитрида кремния методом микрорентгеноспектрального анализа и рентгеноструктурный анализ однозначно показал, что реакционно-спекенный нитрид кремния формируется в виде различной фазовой модификации.

Из литературных данных известно, что структура нитрида кремния, в зависимости от методов и условий его получения, может формироваться в виде трёх основных фаз: α - и β -фазы Si_3N_4 гексагональной плотноупакованной структуры; либо в виде модификации с $-\text{Si}_3\text{N}_4$ с кубической структурой в виде шпинели. Отметим, что при классическом реакционном спекании кремния в среде азота, как правило, формируются преимущественно кристаллы нитрида кремния с α -фазой – так называемая низкотемпературная фаза нитрида кремния. Хотя эксперимент показывает, что при определенных характеристиках порошка кремния (например, наноразмерных), от условий и режимов спекания можно получать как с чисто α -фазой, так и β -фазой – высокотемпературной фазой, либо можно получать композиционный материал с обеими α - и β -нитридо-кремниевыми фазами.

На температурной стадии активированного реакционного спекания ($T = 950\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$), в первую очередь в реакцию вступают наиболее мелкие частицы кремния (наноразмерные частицы кремния менее 50 нм). В процессе реакционного спекания диффузия атомов азота в кристаллическую решетку частиц кремния приводит к формированию в ней твёрдых растворов типа Si-N, причем в первую очередь до нужной кондиции насыщаются (атомами азота) самые мелкие наноразмерные частицы кремния и подвергаются фазовому превращению в нитрид кремния.

В зависимости от величины размеров наночастиц кремния, их твёрдые растворы могут иметь как кристаллическую, так и аморфную структуру. Аморфная структура твердого раствора кремния наиболее вероятно формируется в наимельчайших

наноразмерных частицах кремния, причём параметры кристаллической решётки (фрагментов) аморфной фазы нитрида кремния близки к параметрам кристаллической α - Si_3N_4 . Наиболее вероятные места, где формируются ядра-зародыши кристаллов нитрида кремния являются границы раздела между частицами кремния (в местах контактов частиц), а также на развитых рельефных поверхностях больших частиц кремния, в которых образуются насыщенные твёрдые растворы Si-N.

Отметим, что ориентация зарождения и рост нитевидных кристаллов в процессе синтеза происходит хаотично, т. е. их формирование носит случайно-статистический характер в объёме образца. Это обусловлено тем, что исходные кристаллические частицы кремния в шликерном изделии имеют самую разную кристаллографическую ориентацию. Время начала образования всех зародышей нитевидных нанокристаллов нитрида кремния является не одномоментным. Они образуются как на первоначальной температурной стадии реакционного спекания $T = 950$ °C, так и в процессе более поздних температурных стадий реакционного спекания $T = 1250$ °C, что обусловлено размерами исходных частиц кремния, вступающих в диффузионную реакцию с атомами азота. Различное стартовое начало образования зародышей нитевидных кристаллов нитрида кремния приводит к тому, что ранее зародившиеся нитевидные нанокристаллы подвергаются росту и укрупнению по толщине, и в целом нанокристаллы укрупняются как по длине, так и по толщине (см. рисунок 1.5, б). Нано-нитевидные кристаллы вырастают преимущественно в длину, хотя также наблюдается рост отдельных нанокристаллов и по их толщине, т. е. укрупняются как по направлению кристаллографической винтовой оси b_3 (главной винтовой оси), так и перпендикулярно к ней. Рост происходит по закономерности наиболее плотнейшей упаковки шаров. Сформировавшиеся нанокристаллы нитрида кремния структурно связаны с матрицей более крупных частиц твёрдых растворов кремния, и растут по механизму, подобному при эпитаксии в направлениях порового

пространства, из-за постоянного присутствия паров атомов кремния и азота у развитой поверхности твёрдых растворов частиц кремния.

Таким образом, в работах [18, 27] явно показано, что на начальной стадии реакционного спекания у поверхностей частиц и в местах межчастичных контактов формируются зародыши (центры) нитевидных нанокристаллов, которые хаотично растут и «окутывают» более крупные частицы Si в виде взаимосвязанного каркаса, пронизывая по всему объёму шликерное изделие. Такое формирование межчастичного каркаса нитридкремниевой структуры впоследствии даже при высоких температурах реакционного спекания не позволяет осуществиться усадке образцов. Эксперимент показывает, что спустя определенное время выдержки при данных температурах реакционного спекания, образование зародышей нитрида кремния и их рост прекращается. Прекращение синтеза нитевидных кристаллов связывается с малым массовым содержанием наноразмерных частиц кремния в исходных изделиях. При повышении температуры реакционного спекания образование нитрида кремния возобновляется за счёт вступления в реакцию следующей фракции с более крупными размерами частиц кремния. При температурах реакционного спекания $T = 1220\text{--}1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит «лавинообразная» реакция, когда подавляющая масса более крупных частиц кремния поэтапно, в зависимости от размеров частиц Si, начинают превращаться в кристаллы нитрида кремния. В интервале температур $\Delta T = 1220\text{--}1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ постепенно завершается диффузионное насыщение наиболее крупных частиц кремния атомами азота с реакционным образованием кристаллов нитрида кремния.

Опыт показывает, что реакционно-спечённые изделия не подвергаются усадке при лавинообразной реакции кремния при температурах синтеза $T = 1220\text{--}1320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отсутствие усадки обусловлено тем, что на начальной стадии реакционного спекания ($950\text{--}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$) сформировавшийся межчастичный прочный «сеточный» каркас, состоящий из нитевидных кристаллов нитрида кремния, между поверхностями частиц кремния ещё не

прореагировавших более крупных частиц кремния по всему объёму изделия, не дают осуществиться процессу усадки даже при протекании лавинообразной реакции. Следовательно, реакционно-спеченные изделия не изменяют свою первоначальную форму и размеры.

Таким образом, синтез нитрида кремния на начальном этапе температур (950÷1150 °С) осуществляется по газофазному механизму с образованием нитевидных кристаллов с элементами самоорганизации. Дальнейший синтез нитрида кремния имеет место при температурах 1220÷1320 °С, который осуществляется диффузионным азотированием более крупных кристаллических частиц кремния с последующим их кристаллохимическим механизмом реакции.

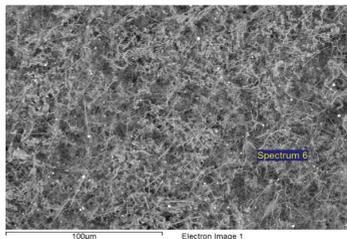
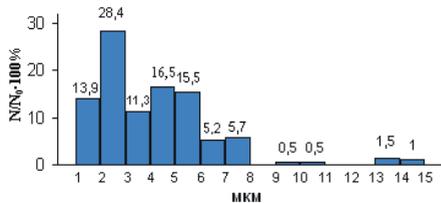
Итак, экспериментально установлено, что в результате синтеза ультрадисперсных частиц кремния с газообразным азотом, образуются нано- и ультратонкие фазы в виде «леса» нитевидных кристаллов кремния. В длину нитевидные кристаллы достигают размеров от 1 до 13 мкм, а в толщину они имеют размеры от 10 до 600 нм. Широкий разброс по размерам (длине и толщине) нитевидных кристаллов позволяет предположить о их различном начальном (стартовом) времени зарождения и кинетике роста в процессе реакционного спекания. Очевидно, что формирование нитевидных кристаллов и их кинетика роста зависит от дисперсности исходного порошка кремния и температурно-временного режима реакционного спекания, а также от давления газовой среды азота в реакторе.

1.5. Пористость реакционно-спечённых изделий нитрида кремния

Характерной особенностью микроструктуры реакционно-спечённого нитрида кремния является наличие в нем пористости, которая предопределяется технологией шликерного литья. Наличие пористости в порошковых шликерных изделиях при формировании нитрида кремния классическим реакционным спеканием

играет положительную роль. Экспериментально показано, что опытные изделия УКМ, полученные методом шликерного литья из ультрадисперсных порошков кремния, имеют пористость 31÷33 % [18, 27]. Следует отметить, что в шликерных изделиях кремния формируется так называемая открытая микропористость в виде сообщающихся сосудов, которые способствуют активному диффузионному проникновению азота вглубь объема кремниевое изделия и реакционному синтезу с формированием нитрида кремния. Также известно, что наличие пористости в керамических спеченных материалах на основе нитрида кремния способствует улучшению таких свойств как теплопроводность, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость.

В микроструктуре реакционно-спечённого нитрида кремния, в зависимости от технологии получения и режимов реакционного спекания, имеют место поры трех типов масштабности, а именно: макропоры, микропоры и нанопоры, причём все эти виды пор в совокупности являются капиллярно-ячеистыми сообщающимися сосудами в шликерном изделии, причем эта пористость практически сохраняется в теле изделия синтезированного нитрида кремния. Нитридокремниевые изделия, полученные методом шликерного литья из ультрадисперсных порошков кремния и последующего реакционного спекания в газовой среде азота, позволяют получить реакционно-спечённые изделия, в которых отсутствуют макропоры. Исследования [25] показали, что в структуре реакционно-спеченных образцов нитрида кремния в основном имеются два вида пор – это микропоры и нанопоры. Более крупные по размерам микропоры имеют неправильную форму с развитой поверхностью, другая часть – более мелкие поры имеют формы, близкие к округлым, причем поры являются сообщающимися. Внутри полости крупных и средних микропор в процессе синтеза хаотично прорастают нитевидные кристаллы нитрида кремния (рисунки 1.3 и 1.6). Следует отметить, что нанопоры формируются в выросших сгустках нанокристаллов. Как правило, форма таких пор иррегулярная, неправильного вида, с размерами в несколько десятков нм. Наряду с рассмотренной



а

б

Рисунок 1.6 – Гистограмма гранулометрического состава микропор (а) и морфология пор (б) в реакционно-спечённых образцах нитрида кремния

выше разновидностью пор, в структуре нитрида кремниевых образцов также наблюдаются отдельные закрытые нанопоры. Согласно гранулометрическому анализу, проведенному в работах [6, 27], можно кратко выделить следующие особенности пор в спеченных образцах нитрида кремния. На рисунке 1.6 видно, что основная доля микропор в микроструктуре спеченного нитрида кремния имеет размеры от 1 до 6 мкм, объёмная доля которых в процентном содержании составляет 85 %.

Из них около 30 % микропор имеют размеры 2–3 мкм. Около 1 % составляют микропоры, размеры которых принимают значения от 9 до 11 мкм. Также имеются микропоры в количестве 2,5 %, у которых размеры достигают от 13 до 15 мкм. Подавляющее большинство микропор имеют иррегулярно неправильную форму, но в грубом приближении их можно считать близкой к округлой форме.

В работе [27] было установлено, что пористость у поверхности реакционно-спеченных изделий нитрида кремния ниже, чем в центральных областях изделия на $\Delta\Pi = 8\%$. Высокая объёмная пористость (порядка 30 %) в реакционно-спеченных образцах нитрида кремния обусловлена ультрадисперсной размерностью частиц исходных порошков кремния и относительно низкой насыпной плотностью. Эти два фактора определяющим образом

вливают на значение пористости шликерных изделий. После реакционного спекания пористость незначительно уменьшается (на $2\div 3$ %) за счет образования и роста нитридкремниевой фазы в поровом пространстве.

1.6. Диффузионные процессы массопереноса при реакционном спекании

Известно [26–36], что в процессе реакционного спекания ультрадисперсных порошков кремния в среде азота протекает ряд физических и химических процессов, в частности: перенос вещества через газовую фазу; диффузия; адсорбция; диффузионный массоперенос с образованием твердого раствора; реакционное образование нового соединения с кристаллической решёткой большего объёма; рост нитридкремниевых кристаллов и их укрупнение; изменение плотности и пористости изделий без усадки изделий; теплообмен между частицами кремния и газовой средой азота; и другими явлениями.

В связи с отмеченной выше многофакторностью, экспериментально выявить вклад каждого физического или химического процесса, а также их воздействия в совокупности на эволюцию реакционного синтеза нитрида кремния является достаточно трудной задачей и не всегда представляется возможным.

Диффузия является движущей силой массопереноса в процессе реакционного твердофазного спекания порошков кремния в среде азота [28, 30, 31]. Диффузионный процесс массопереноса соответственно усложняется фазовыми и химическими превращениями, которые в свою очередь зависят от химического и фазового состава исходных материалов, их дисперсности, количественного соотношения их в изделии, от температурных и временных выдержек спекания.

Таким образом, из всех перечисленных выше факторов, влияющих на процесс формирования нитрида кремния, основополагающую роль играют диффузионные механизмы массопереноса и фазовое кристаллохимическое превращение, имеющее место

при реакционном спекании ультрадисперсных порошков кремния в среде азота.

В работе [28] детально описаны пять разновидностей диффузионных механизмов массопереноса при спекании порошковых материалов, а именно: объемная диффузия, поверхностная диффузия, зернограничная диффузия, вязкое течение, диффузия через газовую фазу, которые имеют место и при реакционном спекании ультрадисперсных порошков кремния в среде азота. В работе [29] приведены результаты экспериментальных исследований по выявлению вклада различных видов диффузионных механизмов на процесс активированного спекания многокомпонентных порошков. Однако в этой работе был получен отрицательный результат по выявлению влияния конкретного того или иного диффузионного механизма спекания. На основании экспериментально проведенных исследований по оценке коэффициентов взаимодиффузии атомов, энергий активации с использованием формулы Аррениуса было установлено, что при активированном спекании многокомпонентных сферических порошков проявляются все механизмы массопереноса одновременно. Другими словами, в пористых порошковых системах спекание протекает при одновременном действии всех механизмов массопереноса: объемной диффузии, поверхностной диффузии, зернограничной диффузии, диффузию через газовую фазу, вязкого течения.

Известно [18, 27, 30], что параметры кристаллической ячейки кремния достаточно велики, что позволяет атомам азота «легко» диффундировать в кристаллическую структуру кремния в качестве атома внедрения при высоких температурах свыше 700 °С реакционного спекания.

Отметим, что синтез нитрида кремния методом реакционного спекания кремния в среде азота является сложным гетерогенным процессом, включающим в себя три взаимосвязанных явления: взаимодействие азота с поверхностью кремния, диффузионного массопереноса азота в объем кристаллического кремния до требуемого насыщения, и собственно кристаллохимическое превращение в нитрид кремния. В этой связи характер и скорость

диффузионных и реакционных процессов будут в значительной мере определяться как активностью поверхности частиц кремния, так и структурной природой исходного кремния, в частности, степенью дефектности её кристаллической структуры.

Известно, что кристаллы нитрида кремния имеют ковалентную связь между атомами в пространственной решётке, поэтому они характеризуются высокими барьерами напряжений Пайерлса-Набарро. Наличие высокого потенциального барьера Пайерлса-Набарро у реакционно-спечённого нитрида кремния приводит к тому, что в широком интервале (от комнатной и практически до 1000 °С) температур они разрушаются хрупко, не проявляя пластичности. Для таких кристаллов как кремний, нитрид кремния температура перехода из хрупкого состояния в пластическое лежит в интервале температур $0,8T_{пл} < T < T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления. Следовательно, для нитрида кремния пластическая деформация (вязкое течение) при температурах спекания ниже температуры $0,8T_{пл}$ не наблюдаются, а при температурах выше $0,8T_{пл}$ сопровождаются пластическим (вязким) течением. Отсюда следует, что при температурах реакционного спекания кремния близких к температуре $0,8T_{пл}$ и выше, в среде азота структура нитрида кремния также частично может формироваться механизмом вязкого течения.

При экспериментальном изучении диффузионных процессов массопереноса в реакционно-спечённых порошковых материалах, главной задачей является определение коэффициентов диффузии. Часто при экспериментальном определении коэффициентов диффузии используют формулу Аррениуса [28, 31]:

$$D^* = D_0 \exp(-Q / kT), \quad (1.2)$$

где Q – энергия активации; D_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от природы диффундирующих атомов и состава матрицы кристаллической структуры.

Графическое решение уравнения (1.2), как правило представляют в виде экспоненциальной зависимости эффективного коэффициента D^* от обратной температуры $1/T$, но для удобства чаще

её изображают в виде полулогарифмической зависимости $\ln D^*$ от $1/T$ в предположении, что D_0 – предэкспоненциальная константа, не зависящая от температуры. С помощью полулогарифмической зависимости можно определить величину энергии активации Q по наклону полученной прямой зависимости. Более подробно оценка коэффициентов диффузии описана в работах [18, 39, 42, 49], где экспериментально были оценены эффективные коэффициенты диффузии при активированном спекании сферических многокомпонентных порошков.

Используя известные атомные характеристики кристаллической структуры нитрида кремния, можно оценить значения коэффициента диффузии атомов по соотношению:

$$D = 1 / 6 (\lambda^2 \nu f), \quad (1.3)$$

где $\nu = \nu_0 \exp(-E / kT)$ – частота скачков атомов в процессе диффузии.

В формуле (1.3) длина скачка λ всегда считается пропорциональной величиной частоте скачков и принимается постоянной величиной. Величину ν_0 также считают независимой от температуры. Величина f корреляционного множителя, согласно данным работ [28, 32], для вакансионного механизма переноса массы в сложной кубической решетке типа алмаза равна: $f = 0,5$; в решетках типа вьюрцита $f = 1/3$; в гексагональной $f = 0,56006$.

В процессе реакционно-синтеза нитрида кремния следует учитывать корреляционный множитель f , поскольку последовательные скачки атомов связаны (т. е. коррелируют) друг с другом, и атом совершает не случайные блуждания, а коррелированные блуждания. Эффективная частота случайного скачка $\nu_{эф}$ отличается от действительной частоты скачка ν и может быть определена по формуле: $\nu_{эф} = f \nu$.

Таким образом, корреляционный множитель равен определенной доле скачков, вносящих эффективный вклад в хаотичную диффузию. Для самодиффузии по вакансионному механизму, величина корреляционного множителя лежит в интервале между

$0,78 < f < 0,5$. Причем $f = 0,78$ для ГЦК решетки, а $f = 0,5$ – для решетки типа алмаза.

При наличии движущей силы частоты скачков атомов в одном направлении становятся больше, чем в других. Вследствие этого появляется непосредственно связанная с движущей силой составляющая в скорости «дрейфа» атомов в кристаллической решетке.

Помолотые порошки кремния ультрамелкой фракции имеют большую удельную поверхность по сравнению с крупными фракциями, также обладают высокой плотностью дислокаций и избыточными вакансиями, межзеренными и субзеренными границами. Наличие в частицах ультрамелкой фракции высокой плотности дефектов ($\sim 100 \div 1000$ раз больше, чем в крупных частицах) способствует улучшению диффузионной подвижности атомов в кристаллической решетке и процессу вакансионного массопереноса в целом. Общеизвестно, что дефектные элементы структуры (вакансии, и др.) являются путями ускоренной диффузии, поскольку их разупорядоченность, по сравнению с регулярно-упорядоченной решеткой, способствует, как правило, интенсификации диффузионных процессов. Считается, что при температурах спекания $(0,5 \div 0,7) \cdot T_{пл}$ диффузия атомов в кристаллической решетке протекает ускоренным темпом.

Поскольку спекание ультрадисперсных порошков кремния является самопроизвольным термически активным переходом системы контактирующих ультрадисперсных частиц кремния (или пористых сред) в более равновесное термодинамическое состояние посредством диффузии атомов азота в кристаллическую решетку кремния, и химического превращения с образованием нитридкремниевых кристаллов, которые приводят порошковую систему к понижению свободной энергии до некоторого минимума [30]. Движущей силой такого перехода является избыточная свободная энергия, величина которой для ультрадисперсных систем весьма значительна (в сотни, тысячи раз выше), что связано с большой удельной поверхностью ультрадисперсных и наноразмерных порошков.

Удельная поверхность ультрадисперсного порошка кремния (т. е. поверхность единицы массы или объёма) связана с диаметром сферических частиц соотношением:

$$S = 6 \cdot 10^{-4} / \gamma_{\kappa} d, \quad (1.4)$$

где S – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$); γ_{κ} – плотность компактного материала ($\text{г}/\text{см}^3$); d – диаметр частицы (см).

Избыточную поверхностную энергию можно оценить по формуле:

$$\Delta G_s = S \cdot \sigma_T, \quad (1.5)$$

где σ_T – поверхностная энергия компактного кристаллического тела.

Движущей силой в формировании зародышей кристаллов нитрида кремния в процессе реакционного спекания ультрадисперсных пористых систем выступают так называемые лапласовские давления p_L , возникающие на вогнутых и выпуклых поверхностях частиц кремния или пор, а также в областях межчастичных контактов. Лапласовские давления [30] можно оценить по формуле:

$$p_L = \sigma_T (1 / r_1 + 1 / r_2), \quad (1.6)$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны соприкасающихся двух частиц кремния. Для сферической поровой поверхности, когда $r_1 = r_2 = r$, формула лапласовского давления примет вид:

$$p_L = 2\sigma_T / r. \quad (1.7)$$

Если условно принять $\sigma_T = 2$ н/м, то из расчетов получаем для радиусов кривизны: $r_1 = 100$; $r_2 = 1$; $r_3 = 0,01$ мкм, соответственно значения лапласовских сил, равных: $p_1 = 0,04$; $p_2 = 4$; $p_3 = 400$ МПа. Отсюда наглядно видно, что для ультрадисперсных порошков лапласовские давления принимают очень большие значения – увеличиваются на четыре порядка. Такая ситуация способствует существенному ускорению процесса диффузии атомов в кристаллической фазе и, в первую очередь, в области

межчастичных контактов с образованием зародышей нитрида кремния и их роста.

Физическая теория тепло- и массопереноса основана на обширном экспериментальном материале процессов спекания различных кристаллических материалов. Этой проблеме посвящены многие научные работы [27–40]. В настоящее время имеется много различных математических уравнений, которые описывают массоперенос при твёрдофазном спекании, позволяющие прогнозировать и проектировать оптимальные режимы реакционно-го спекания материалов.

Результаты экспериментальных исследований в [6, 18, 27] показывают, что при реакционном спекании капиллярно-пористых шликерных заготовок кремния (имеющих открытую пористость 30–32 %) в среде азота, не наблюдается явление усадки заготовок (изделий), т. е. усадка у опытных брикетов отсутствует. Это обусловлено тем, что на начальной температурной стадии реакционное спекание кремния в среде азота осуществляется диффузионным механизмом через газовую фазу, которая приводит к образованию ультранитевидного жестко-связанного каркаса по всему объёму изделия, формирующегося в областях межчастичных контактов частиц кремния.

Из экспериментов также следует, что, несмотря на отсутствие усадки, изделия после реакционного спекания, незначительно на $1 \div 3$ %, уменьшают свою пористость по сравнению с пористостью исходных шликерных образцов. В работах [6, 18, 27] уменьшение пористости на $2 \div 3$ % в синтезированных образцах нитрида кремния объясняется тем, что объём образующейся кристаллической ячейки нитрида кремния на 36 % больше, чем объём у исходной кристаллической решётки кремния. При этом объём реакционно-спеченного изделия не возрастает по сравнению с исходным, а остается неизменным, но образование нитрида кремния приводит к их уплотнению за счёт образования и роста кристаллов нитрида кремния в область поровых пространств, что приводит в целом к уменьшению пористости реакционно-спеченного изделия. Другими словами, реакционное превращение кремния

в нитрид кремния приводит к частичному заполнению внутренних пор (межчастичное поровое пространство) в образце за счёт образования нитевидных кристаллов нитрида кремния.

Таким образом, диффузионный массоперенос азота в объем спекаемого изделия первоначально осуществляется через сообщающиеся открытые поры, которые пронизывают всё пространство шликерного изделия. Следующим этапом является осаждение атомов азота на развитую поверхность частиц кремния с последующей адсорбцией и диффузией атомов азота в кристаллическую структуру кремния. Причем диффузия азота в кристаллический кремний протекает всеми известными диффузионными механизмами: объемной, зернограничной, через газовую фазу, поверхностной диффузиями и диффузией вязкого течения.

Согласно данным работ [28, 30] для упрощения теоретического описания была выбрана объёмная диффузия с преобладанием двух основных механизмов: вакансионного механизма с элементами замещения атомов кремния атомами азота и непрямого перемещения атомов азота по междоузельным конфигурациям кристаллической решётки кремния.

Итак, можно коротко отметить, что на начальном этапе реакционного спекания главную роль играет механизм диффузии через газовую фазу. Газообразный азот диффундирует в приповерхностные области частиц кремния за счёт химической адсорбции. При дальнейших повышении температуры спекания, когда в реакцию вступают более крупные частицы кремния, превалирующую роль в процессе переноса атомов азота в кристаллическую структуру кремния начинают играть поверхностная и зернограничная, а также объёмная диффузия. В момент, когда реакция протекает «лавинообразно» действуют одновременно все виды диффузионных механизмов спекания.

Общие закономерности механизма взаимодействия твёрдофазного кристаллического кремния с газообразным азотом представляется в виде следующих основных стадий:

- поглощение (химическая адсорбция) ионизированных атомов азота активной поверхностью частиц кремния;

- диффузионный массоперенос ионизированного атома азота вглубь поверхности частиц кремния при давлениях выше атмосферного ($p = 1,25 \div 1,45$ атм);
- постепенное диффузионное насыщение поверхностного слоя частиц кремния атомами азота с образованием твердого раствора Si – N преимущественного внедрения и частичного замещения;
- локальная реакция на начальной стадии синтеза нитридокремниевых нанокристаллов, которая протекает в отдельных точках, так называемых зародышах (центрах), образующихся на активной поверхности частиц кремния и в областях межчастичных контактов с образованием «леса» нитевидного каркаса кристаллов нитрида кремния в поровом пространстве во всем объеме изделия. Наиболее вероятные участки, где способны образоваться зародыши нитевидных кристаллов нитрида кремния, являются места у поверхностей поровых пространств и в областях межчастичных контактов;
- объёмная кристаллохимическая реакция (фазовое превращение, протекающее путем взаимодействия азота с кремнием в твёрдой фазе) по образованию нитрида кремния повсеместно в объеме изделия, где образовался необходимый по концентрации насыщенный твёрдый раствор Si – N.

Экспериментально установлено, что кристаллы нитрида кремния при данных температурах реакционного спекания $T_{\text{форм}} = (0,6 \div 0,8) \cdot T_{\text{пл}}$ формируются твёрдофазным физико-химическим механизмом превращения, т. е. сопровождаются без образования жидкой фазы при данных температурах спекания.

Итак, при реакционном твёрдофазном спекании нитрида кремния протекают различные физико-химические процессы, отличные по своей природе. Однако из этого ряда можно условно выделить следующие основные процессы, которые влияют на конечное реакционное формирование нитрида кремния:

- образование паров атомов азота и кремния у развитой поверхности частиц кремния;

- химическая адсорбция атомов азота активной поверхностью частиц кремния;
- образование нанозародышей на поверхностях частиц кремния (структурных центров нитрида кремния, образующихся через газовую фазу и их конденсация на поверхность частиц кремния);
- рост нитридкремниевых зародышей на поверхности частиц кремния и в местах межчастичных контактов;
- поверхностная, зернограничная и объёмная диффузии атомов азота в частицу кристаллического кремния;
- диффузионное насыщение кристаллической структуры частиц кремния азотом и образование насыщенного твёрдого раствора;
- твёрдофазное реакционное превращение, сопровождающееся явлениями полиморфизма, изоморфизма и полипитией;
- образование зародышей нитридкремниевой фазы и их рост на поздних стадиях синтеза в объёме наиболее крупных частиц кремния путем собирательной рекристаллизации.

Атомы азота диффундируют через газовую фазу на поверхность частицы кристаллического кремния, где активно начинает проявляться направленная поверхностная диффузия атомов вглубь частицы кремния. На этом диффузионном этапе, когда атомы азота путем диффузии проникают вглубь частицы кремния, активизируются механизмы зернограничной и объёмной диффузии атомов азота в кристаллический кремний.

Из физики спекания порошковых материалов известно, что при механизме диффузионного массопереноса через газовую фазу, спекание порошковых изделий сопровождается без усадки [28, 30]. Опыт показывает, что процесс реакционного синтеза нитрида кремния сопровождается консолидационным уплотнением образцов, критерием которого является уменьшение пористости спечённых образцов на 2–3 %, но при этом не наблюдается усадка. Причиной отсутствия усадки в реакционно-спечённых изделиях нитрида кремния является образование первичного межчастичного каркаса, состоящего из «леса» нанонитевидных кристаллов нитрида кремния на начальной стадии спекания ($T = 950–1150$ °С), которые не позволяют в целом спекаемому

образцу произвести усадку при последующем росте температуры спекания до окончательной температуры – $T = 1320$ °С. Такой массоперенос возникает из-за различной упругости паров вещества над этими поверхностями, обусловленных их различной кривизной в местах соприкосновения частиц. Механизм переноса через газовую фазу вещества увеличивает площадь межчастичных связей и прочность сцепления между частицами кремния, это приводит к изменению формы пор, но не изменяет плотности образцов при спекании. В этом случае усадка отсутствует.

1.7. Кристаллохимическое превращение насыщенного твердого раствора Si-N в нитрид кремния – Si_3N_4

Диффузия атомов азота в частицы кремния осуществляется только в том случае, если будет выполняться условие диффузионного процесса для формирующейся системы – она должна быть более устойчива и выгодна в энергетическом отношении (т. е. обладать меньшей свободной энергией), чем механическая смесь исходных компонентов в шликерном изделии. Это условие может быть выполнено, если в результате диффузии возрастёт статистический вес атомов азота в частицах кремния, обладающих стабильными конфигурациями локализованной части валентных электронов. При диффузии атомов азота возможна как передача его атомами одного валентного электрона атому кремния с образованием гибридной sp^3 -конфигурации либо приём атомами азота валентных электронов кремния с образованием гибридной sp^3 -конфигурации или более устойчивой стабильной s^2p^6 -конфигурации. Эти ковалентные связи обусловлены электромагнитным притяжением (обобществлением) валентных электронов ближайших соседних атомов и характеризуются выраженной направленностью. Можно отметить, что атомы азота могут отдавать легкоподвижный электрон кремнию, поскольку энергия активации диффузии атомов азота в кремний несколько выше, следовательно, диффузия атомов азота в частицы кремния преимущественна.

Обычно диффузия атомов азота в кристаллический кремний возрастает с повышением энергии активации, так как высокие значения энергии активации соответствуют образованию на поверхности частицы кремния не очень высокого статистического веса атомов азота со стабильными конфигурациями, причём последние относительно легко могут быть нарушены. Это способствует продолжению и развитию процесса диффузии атомов азота вглубь частицы кремния. Практически за счёт такого нарушения электронных стабильных конфигураций при температуре $T = 950\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ образуются «твёрдые растворы» азота в кремнии с невысоким статистическим весом атомов азота, которые способствуют дальнейшему диффузионному проникновению вглубь частиц кремния.

При более высоких температурах диффузия атомов азота в кремний приобретает насыщенный характер по всему сечению частицы кремния и устанавливается равновесная концентрация. При температурах $T = 1220\text{--}1320\text{ }^\circ\text{C}$ спекания в более крупных частицах в результате диффузионного образования равновесной концентрации азота внутри частиц кремния в нашей физико-химической системе (азот-кремний) становится энергетически выгодным для их фазового превращения в нитрид кремния.

Опыты показывают, что температурно-временной интервал, в котором происходит кристаллохимическое фазовое превращение, т.е. путем реакции формируется соединение нитрида кремния – Si_3N_4 . При этом опыт показывает, что фазовое превращение имеет довольно широкий температурный интервал и составляет $350\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, а по продолжительности времени переход твердого раствора Si-N в реакционный нитрид кремния – Si_3N_4 может составлять от нескольких десятков часов до нескольких суток. Различная длительность синтеза нитрида кремния обусловлена рядом причин, а именно исходной дисперсностью частиц, их размерами и дефектностью, химической чистотой вступающих в реакцию фаз (азота и кремния), наличием необходимого количества катализатора реакции, величины давления подаваемого азота

в реакционную камеру печи, массового содержания изделий в реакторе и другие.

Таким образом, реакционное азотирование в общем случае сводится к диффузии азота в глубину частицы кремния с образованием твёрдого раствора с последующим кристаллохимическим превращением его в нитрид кремния. При достижении требуемых температур спекания (интервале $T = 950 \div 1320$ °С) насыщенный твёрдый раствор Si-N претерпевает реакционное фазовое превращение с образованием химического ковалентного соединения – Si_3N_4 .

Кристаллохимический процесс азотирования с точки зрения электронных конфигурационных оболочек может быть объяснен тем, что у атома азота конфигурация валентных электронов имеет вид S^2P^3 , и в процессе азотирования кремния азот может либо достраиваться до конфигурации S^2P^6 либо отдавать электроны кремнию с образованием SP^3 -конфигурации.

В зависимости от режима реакционного спекания кремния в среде азота, возможно двойное образование фаз атомами азота и кремния с электронными конфигурациями SP^3 или S^2P^6 . Соотношение статистического веса обеих электронных конфигураций на различных стадиях реакционного спекания, может колебаться в широких пределах – от практически 100 %-ной конфигураций SP^3 с образованием структуры сфалерита, до практически 100 %-ной конфигурации S^2P^6 с образованием структуры вьюрцита.

1.8. Диффузия Кнудсена в пористых материалах

Важно знать, как влияет процесс протекания диффузии газообразного компонента в пористом твердом теле на гетерогенные физико-химические реакции и на фазовые превращения, протекающие в твердом теле. Диффузионное проникновение газового компонента вглубь твердого тела по открытым порам предопределяет снижение значения эффективного коэффициента диффузии газа, по крайней мере, по двум причинам: во-первых, извилистые

сообщающиеся поры в твердом теле увеличивают (расстояние) траекторию движения молекулы газа; во-вторых, ограничивается свободное поперечное сечение. Опыт показывает, что эффективный коэффициент диффузии газа в поровом пространстве твердого тела (брикета) имеет величину порядка $\sim 0,1$ от её значения для свободного газа [38].

Следовательно, если давление достаточно низкое и поры достаточно малы, то классический механизм диффузии газа применить нельзя, поскольку она в расчетах даёт неверный результат, при отмеченных выше условиях необходимо учитывать диффузионный эффект Мартина Кнудсена. Впоследствии это явление получило название «Диффузия Кнудсена», она наблюдается тогда, когда средние диаметры сообщающихся пор соизмеримы со средней длиной свободного пробега молекулы газа. Из кинетической теории газа известно, что если средний свободный пробег молекул газа велик по сравнению с диаметром поры, то молекулы гораздо чаще сталкиваются с её стенками, чем друг с другом.

В сущности, под кнудсеновской диффузией следует понимать диффузию газа, протекающую через сквозные открытые поры в твёрдых телах, когда средняя длина свободного пробега l молекул много больше среднего диаметра d пор. Переход от обычной диффузии в газах в кнудсеновскую диффузию характеризуют безразмерным параметром K_n , получившим название критерия (или числа) Кнудсена. Число Кнудсена определяется соотношением:

$$K_n = l / d . \quad (1.8)$$

Число Кнудсена K_n есть вероятность столкновений молекул газа со стенками пор, причем она многократно превышает вероятность взаимных столкновений молекул.

Согласно данным работы [37], если число Кнудсена принимает значения $K_n < 10^{-3}$, то допускается проводить анализ диффузионного массопереноса вещества на основе гипотезы сплошной среды. Если величина числа Кнудсена K_n принимает значения, приблизительно равные 10^{-1} и чуть выше, то допускается применение

условий прилипания молекул газа к жестким стенкам порового канала.

Таким образом, под кнудсеновской самодиффузией следует понимать закон движения молекул вдоль поры в условиях термодинамического равновесия, когда температура и давление вдоль поры постоянны. В этом случае хаотические движения молекул подчиняются закону Эйнштейна–Смолуховского [38]. Это выражение связывает подвижность молекулы (молекулярный параметр) с коэффициентом диффузии и температурой (макропараметр).

Кратко рассмотрим в самом общем случае процесс диффузии. Из физики известно, что диффузия описывается уравнением Фика. В векторном виде уравнение Фика можно записать следующей формулой:

$$J = D \nabla C, \quad (1.9)$$

где J – молекулярный поток диффузии на единицу поверхности, моль/(м²·с); D – коэффициент диффузии, м²/с; ΔC – градиент концентрации, моль/м⁴.

Согласно кинетической теории газов, коэффициент кнудсеновской диффузии вычисляется из коэффициента самодиффузии газа, и определяется следующим выражением в случае, если средняя длина свободного пробега газа соизмерима с диаметром пор ($l \approx d$):

$$D_{kn} = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (1.10)$$

где в формуле D_{kn} – кнудсеновский коэффициент диффузии; $R = 8,3144$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса газа (кг/моль).

Если длина поры мала, т.е. соизмерима с её диаметром $l \approx d$, то становится существенным влияние на диффузию, так называемого эффекта эффузии – процесса, при котором отдельные молекулы проникают через отверстие без столкновений между собой.

Эффузия может быть приближённо учтена изменением эффективной длины поры L_e по формуле:

$$L_e = L + (4 / 3) d . \quad (1.11)$$

Величину L можно оценить по формуле:

$$L \approx (V_M / N_A)^{1/3} , \quad (1.12)$$

где N_A – число Авагадро; V_M – молярный объем.

1.9. Твёрдотельные химические реакции и их кинетические модели в гетерогенных процессах в системе «газ-твёрдое вещество»

Анализ литературных данных [17, 34–40, 53–65] показывает, что в процессе твёрдотельных кристаллохимических реакций происходит образование первичных зародышей новой фазы (соединения), которые затем увеличиваются до нанокластеров, и при дальнейшем спекании реакционно формируются в массивную структуру. Ярким примером такого реакционного формирования является нитридкремниевая керамика.

При температурах выше некоторой критической величины, в структуре спекаемого материала начинает формироваться подвижно-активная реакционная среда, в которой происходит зарождение нанокристаллов, причем механизм зарождения аналогичен образованию зародышей в растворе или расплаве в ограниченном объеме (например, в поре или блоке зерна). Очевидно, что протекание химической реакции в твердом теле определяется не только свойствами реагирующих частиц, но и большим числом специфических кристаллических факторов, таких, как дефекты структуры, молекулярная подвижность, изменение свойств кристаллической матрицы в ходе реакции и многие другие. В связи с этим, для выяснения кинетики реакционного процесса в кристаллических твердых телах, мы использовали модельный подход, в котором были учтены только главные внешние факторы, влияющие на процесс реакционного синтеза. Второстепенные

факторы не учитывали, хотя известно, что скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и других факторов [17, 33–35, 39, 40].

Закономерности диффузионных процессов описываются законами Фика [28, 30, 31]. Согласно первому закону Фика количество вещества А (азота), перенесенного вследствие диффузии в единицу времени через поверхность S , перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени:

$$-\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{dt} = D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_i, \quad (1.13)$$

где D – коэффициент диффузии.

Изменение концентрации вещества А во времени в результате молекулярной диффузии описывается вторым законом Фика, который записывается для трёхмерного случая в виде:

$$\frac{dc_A}{dt} = D \nabla^2 c_A = D \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)_i. \quad (1.14)$$

Для математического описания диффузионных явлений переноса, протекающих с одновременными кристаллохимическими реакциями, физики-теоретики создали две модели: первая – квазигомогенная модель, вторая – модель с фронтальным перемещением зоны реакции (или иначе её называют модель с непрореагировавшим ядром). Обе модели позволяют численными методами просчитать пространственно-временную закономерность гетерогенного процесса химического превращения [34, 36, 38–40]. Гетерогенные процессы протекают, как правило, на поверхности раздела фаз «газ – твердое вещество». На практике чаще всего скорость гетерогенного процесса определяют не скоростью протекания химической реакции, а, как правило, скоростью диффузионных процессов переноса. По сути квазигомогенная модель предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно в любой точке объема твердой частицы. Это возможно, если

газообразный реагент может достаточно свободно проникнуть внутрь твердой фазы, т. е. если частица твердого вещества пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленная. В случае модели с фронтальным перемещением зоны реакции, химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не превратится в соответствующий продукт реакции, а более глубокие слои в изделии в реакцию в данный момент не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь пористого изделия, оставляя за собой твердый продукт реакции (новое соединение). В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром). Поскольку протекание химических реакций в гетерогенных процессах связано с переносом вещества от одной фазы к другой, то при этом концентрация вещества в разных фазах (или же в ядре фазы и на поверхности раздела) различна. Разность концентраций является движущей силой диффузионных процессов переноса.

Порошковое шликерное изделие представляет собой совокупность контактирующих микрочастиц, между которыми имеются сообщающиеся поры. Микрочастицы могут иметь различную форму (сферического шарика либо зерен произвольной, иррегулярной формы), причем могут быть монодисперсными или полидисперсным по размерам частиц. При движении газовой фазы через зернистый пористый брикет, поток газа заполняет все пространство между частицами через поровые каналы. В плотном брикете частицы находятся в тесном соприкосновении одна с другой, расстояние между ними и объем всех слоев изделия остаются неизменными при подаче и изменении скорости потока газа, проходящего через последовательные слои, т. е. другими словами, считается, что частицы в брикете остаются неподвижными. Для изучения эволюции процесса реакционного спекания

«газ–твердое тело» с помощью модельных численных расчетов получают кинетические зависимости в виде кривых, которые выражаются графически кривыми «концентрация – время» или «скорость реакции – концентрация фазы». Например, зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ или зависимость скорости реакции от температуры (см. расчеты в гл. III). Заметим, что реакция между веществами происходит при столкновении ионов, атомов молекул вступающих реагентов. Поэтому можно положить, что скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ. Число соударений тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ. При этом в реакцию будут вступать лишь только те ионы вступающих реагентов, которые обладают некоторой избыточной энергией активации, которые при столкновениях приводят к образованию нового вещества [70, 75]. В кинетической теории гетерогенных реакций на поверхностях твердых тел в идеальном адсорбированном слое действует так называемый закон действующих поверхностей И. Лэнгмюра [38, 40]. Этот закон имеет место и в теории адсорбции, а в кинетике гетерогенных каталитических реакций он играет аналогичную роль, как и закон действующих масс в кинетике реакций. Сущность закона действующих масс заключается в следующем. В кинетической форме закон гласит, что скорость элементарной (простой) химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Кроме концентрации на скорость химической реакции оказывают влияние следующие факторы: природа реагирующих веществ, наличие катализатора, температура, давление и площадь поверхности реагирующих веществ.

Для решения сложной задачи по моделированию реакционного синтеза порошковых кремниевых брикетов в газовой среде азота в рамках основных законов диффузионного переноса массы – законов Фика и Фурье с эффективными коэффициентами диффузии и осуществления эволюционного описания

рассматриваемого реакционного синтеза, использовался метод численных расчетов. Для более глубокого понимания результатов модельных исследований, которые будут описаны в третьей главе, вначале целесообразно детально рассмотреть математический аппарат с последовательным описанием ряда численных методов и методик расчета. С помощью этих численных методов и методик расчета нами были определены закономерности реакционного синтеза нитрида кремния для конкретных конфигураций изделий с выявлением оптимальных температур реакционного спекания.

2. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

Промышленное производство требует изготовления керамокомпозиционных изделий на основе нитрида кремния различной конфигурации, различных форм и размеров толщин стенок изделия. Для технологической разработки конкретных видов реакционно спеченных изделий на основе нитрида кремния различной конфигурации и получения качественного нитридкремниевое изделия с требуемыми свойствами, требуется проведение ряда дорогостоящих экспериментальных исследований по оптимизации технологических режимов реакционного спекания.

Процесс реакционного синтеза нитрида кремния зависит от многих параметров. Это размер изделий, размер дисперсности частиц порошинок, пористость изделий и многие другие характеристики – подача давления азота в камеру, кинетика нагрева, температура спекания, временная выдержка, диффузионные процессы массопереноса азота в кристаллический кремний и многие др. Многофакторность процессов, протекающих при реакционном спекании нитрида кремния приводит к тому, что для определения оптимальных технологических режимов реакционного спекания кремниевых изделий в атмосфере чистого азота необходимо предварительно провести множество дорогостоящих экспериментов, связанных с затратами на электроэнергию, материалы и трудового времени.

В связи с этим, авторами было принято решение разработать физико-математическую модель реакционного спекания кремния в среде азота и на её основе изучить особенности кинетики окончательного формирования нитрида кремния в процессе синтеза с учетом формы и размеров изделия. Математическое

моделирование позволяет выявить закономерности реакционного спекания кремния в азоте и установить его оптимальные режимы.

В данной главе предлагается нестационарная трёхмерная модель, которая позволяет описывать кинетику реакционного спекания пористых брикетов кремния в атмосфере азота и проанализировать особенности реакционного формирования нитрида кремния для различных конфигураций отформованных изделий из ультрадисперсных порошков кремния. Математическая модель разрабатывалась с учётом ряда приближений и упрощений, а именно: квазистационарного и изотермического приближения с упрощением особенностей физико-химических свойств газовой (азота) и кристаллической фазы (кремния). Изотермическое приближение приводит к значительному упрощению решения модельных уравнений, описывающих реакционный процесс. С другой стороны, следует отметить, что физико-химические свойства взаимодействующего газа (азота) и кристаллического кремния существенно могут изменяться с возрастанием температуры спекания, поэтому применение изотермического приближения в модельных расчётах может привести к довольно ощутимой погрешности в двух случаях: во-первых, если процесс реакционного синтеза кремния в азоте сопровождается возрастанием температуры; во-вторых, если размеры кремниевых частиц, вступающих в реакционный синтез, довольно большие [16, 17]. Квазистационарное приближение в аналитических и численных методах расчёта осуществляли путем пренебрежения, так называемого накопительного слагаемого в дифференциальных уравнениях, описывающих диффузионные процессы в газовой фазе. Известно, что применение квазистационарного приближения значительно упрощает численные и аналитические решения дифференциальных уравнений, и наиболее часто такое приближение в расчетах используется в изотермических процессах с протеканием газо-твёрдотельных реакций [15, 16, 39, 40, 53–58].

Важно отметить, что предлагаемая математическая модель учитывает так называемую кнудсеновскую диффузию [38], имеющую место в пористых материалах. По сути, разработанная

математическая модель представляет собой систему, состоящую из трёх дифференциальных уравнений, в частности, уравнения теплопроводности и непрерывности газа (азота) в кремниевом образце, кинетического уравнения, описывающего процесс локального кристаллохимического превращения кремния в нитрид кремния в газовой среде азота, а также из соответствующих граничных и начальных условий к ним. В настоящей главе кратко изложены основные моменты методики численных расчетов кинетики реакционного спекания.

2.1. Процессы, протекающие при реакционном спекании пористых кремниевых изделий в атмосфере азота

Реакционное спекание пористого образца кремния, изготовленного из равноразмерных мельчайших сферических порошков в среде азота, можно рассматривать двояко, как однородную, либо как неоднородную среды и в соответствии с этим в дальнейшем будем эти модели называть однородной и неоднородной.

Согласно неоднородной модели пористость непрореагировавшей центральной части полнотелой сферической частицы кремния будет очень маленькой, и она может быть практически непроницаемой для газообразных реагентов [15, 17]. Химическая реакция в неоднородной модели протекает в узкой области, а именно на границе раздела между поверхностью непрореагировавшей кремниевой частицы и газа [56]. Согласно однородной модели отформованное порошковое тело должно быть достаточно пористым, т. е. порошковое изделие должно иметь так называемую открытую (сквозную) пористость и молекулы газа азота могут свободно проникать через поры внутрь пористого брикета кремниевого изделия. Более того, считается, что в однородной модели в порошковом теле концентрация азота по всему объему одинакова. В работах [53–65] полагают, что химические реакции, протекающие между кристаллическим кремнием и азотом согласно однородной модели, протекают однородно.

Таким образом, с учетом этих двух рассмотренных моделей, кремниевый реагент в виде большого полнотелого шара может быть рассмотрен как совокупность, состоящая из плотноупакованных маленьких шаровидных зерен кремния. Скорость реакции между каждой маленькой шаровиднозёренной частицы кремниевой фазы и газовым реагентом (азотом), диффундирующим внутрь частиц кремния, может быть приведена к случаю неоднородной модели.

Очевидно, что величина скорости реакции в формировании реакционно-спеченного нитрида кремния в пористом порошковом кремниевом теле будет зависеть от ряда параметров. В частности, от особенностей перераспределения сферических частиц кремния в объёме порошкового пористого тела; от типа кристаллической структуры кремния; от величины скоростей внутренних реакций в отдельных зернах кремния; а также от проникающих свойств газа, т. е. от длины свободного пробега атомов азота, частоты их столкновения и других параметров молекул азота.

На рисунке 2.1 показана схематическая модель структуры пористого кремниевого изделия (в диаметральной разрезе), которая представлена в форме сферического шара, состоящая, в свою очередь, из более мелких сферических полнотелых зёрен кремния. В выделенном секторе наглядно показаны частично окрашенные в серый цвет сферические мелкие гранулы. Серая окраска означает, что в этих местах кремний вступил в реакцию с азотом с образованием нитрида кремния. Сферические шаровидные гранулы, которые полностью окрашены в черный цвет, находятся в ядре мелких зёрен (гранул), а также в полностью окрашенных в черный цвет гранулах, которые находятся в центральной части сферического изделия. Они показывают, что данные зерна кремния в центральных областях ещё химически не провзаимодействовали с азотом, т. е. в этих зернах ещё не произошел химический синтез нитрида кремния. Такой смоделированный шар помещается в реактор с газовой средой азота. Движущей силой процесса азотирования шаровидных кремниевых гранул от поверхности шаровидного изделия кремния вглубь её центральной части, является диффузия.

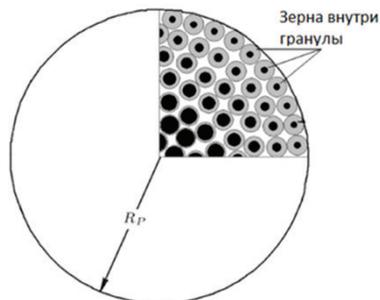


Рисунок 2.1 – Шаровидное кремниевое изделие, состоящее из более мелких полнотелых сферических зерен (гранул) кремния одинаковых размеров

Смоделированная выше упрощенная физическая картинка диффузионного азотирования шаровидного кристаллического кремния позволила разработать математическую модель, которая описывает эволюцию температуры изделия, изменение концентрации атомов азота в кремниевом изделии, а также изменение кинетики реакции прямого азотирования.

Предлагаемая математическая модель реакционного спекания пористого образца кремния в среде азота используется также для анализа результатов экспериментальных исследований, проведенных в ИФ НАН КР [18].

В модели учитывается ряд процессов и явлений переноса, а именно: массоперенос газа сквозь пористую поверхность шликерного изделия; диффузионный перенос молекул азота через поровое пространство вглубь кристаллического изделия; неоднородные химические реакции, которые происходят на поверхностях микрозерен кремния; конвективный и излучательный теплообмен между окружающим газом (азотом) и внешней поверхностью пористого кремниевое изделия; кондуктивный теплоперенос внутри шарового изделия, а также выделение дополнительного тепла за счет экзотермической реакции.

2.2. Постановка задачи

На предметный столик вакуумной радиационной электропечи устанавливается кремниевое изделие, изготовленное из микропорошков кремния методом шликерного формования. В момент времени $t = 0$, когда печь с изделием равномерно нагрета до температуры T_0 , начинают медленный напуск азота. Молекулы азота за счет диффузии проникают по порам вглубь тела изделия и в кристаллическую решётку зерен частиц кремния. Спустя определенное время в кристаллической решётке кремния достигается такое концентрационное соотношение между атомами кремния и азота в твёрдом растворе, что при определенной температуре атомы азота начинают вступать в реакцию с атомами кремния, образуя нитрид кремния по кристаллохимической реакции:



Таким образом, начинается реакционное спекание изделия. Реакция происходит до тех пор, пока все атомы кремния не реагируют с атомами азота и в итоге полностью не превратятся в молекулы нитрида кремния. Учитывается тепло- и массообмен изделия через его пористую внешнюю поверхность с окружающим газом - азотом. Температура и давление азота в реакторе печи рассматриваются как внешние управляющие параметры реакционного спекания и могут изменяться по заданному временному закону.

Предполагается, что твердая и газовая фазы внутри пористого изделия находятся в локальном термодинамическом равновесии с одинаковой температурой T . Учитываются: диффузионный перенос молекул азота через поры вглубь кристаллического изделия; неоднородные химические реакции, которые происходят на поверхностях микрозёрен; кондуктивный теплоперенос внутри кристаллического изделия, а также выделение дополнительного тепла за счет экзотермической реакции.

Требуется рассчитать пространственно-временные эволюции характеристик реакционного спекания, т. е. кинетику

превращения кремния в нитрид кремния в среде азота при различных режимах реакционного спекания кремниевого изделия (температуре, временной выдержке, давлении азота) вплоть до образования нитрида кремния по всему объёму изделия.

2.3. Математическая модель

Математическая модель задачи включает в себя дифференциальные уравнения в частных производных и соответствующие начальные и граничные условия, описывающие физические процессы, протекающие при реакционном спекании кремниевых пористых изделий.

Уравнения. Нестационарные уравнения теплопроводности, непрерывности газа в пористом кремниевом изделии и уравнение, описывающее локальное превращение кремния в нитрид кремния, записываются в виде [59–62]:

$$(\rho c_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\lambda_{eff} \nabla T) + Q \cdot \dot{n}, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial n}{\partial t} = \nabla (D_{eff} \nabla n) + \dot{n}, \quad (2.3)$$

$$n_{Si0} \frac{df}{dt} = 3\dot{R}_g. \quad (2.4)$$

Здесь

$$f = \frac{3n_{SiN}}{n_{Si}}; \quad n_{SiN} = \frac{n_{Si0}}{3} f, \quad n_{Si} = (1 - f)n_{Si0};$$

$$n_{Si0} = \frac{(1 - \varepsilon_p)\rho_{Si}}{\mu_{Si}} N_A; \quad \dot{n} = -2\dot{R}_g; \quad (2.5)$$

T – температура; n – концентрация азота; f – объёмная доля нитрида кремния в изделии; t – время; ρ – плотность; c_p – удельная теплоёмкость при постоянном давлении; λ_{eff} – эффективный коэффициент теплопроводности; D_{eff} – эффективный коэффициент

диффузии; ε_p – пористость; ∇ – оператор набла; Q – теплота реакции; \dot{R}_g – скорость реакционного превращения, т. е. число реакций прямого азотирования в единице объема изделия в единицу времени; n_{Si0} , n_{SiN} – соответственно, начальная концентрация атомов кремния и концентрация молекул нитрида кремния; ρ_{Si} , μ_{Si} – плотность и молярная масса кремния; \dot{n} – скорость изменения концентрации азота за счет реакции прямого азотирования.

Метод математического моделирования и его компьютерная реализация позволяет провести численный анализ процесса реакционного превращения кремния в нитрид кремния в среде азота; выявить эволюционную кинетику химического превращения кремниевых зерен в нитрид кремния в направлении к центру кремниевого шаровидного изделия, т. е. вглубь порошкового шаровидного тела. Численный анализ на основе собственных экспериментальных данных позволил изучить закономерности реакционного синтеза нитрида кремния в зависимости от температуры реакционного спекания, размеров исходных частиц кремния, давления газа в печи реактора, вариации эффективных коэффициентов диффузии и других параметров.

Граничные условия ставятся по всей внешней поверхности изделия в следующем виде [53]:

$$\begin{aligned} -\lambda_{eff} \nabla T &= h_T (T - T_b); \\ -D_{eff} \nabla n &= h_m (n - n_b); \\ f &= 1. \end{aligned} \tag{2.6}$$

Здесь T_b и n_b – соответственно, температура и концентрация азота в камере печи; h_T – эффективный коэффициент теплоотдачи, (Вт/м² К); h_m – коэффициент массоотдачи через поверхность изделия, (м/с).

В случае, если рассматривается процесс синтеза изделия сферической формы, то для удобства расчета используется

сферическая симметрия, которая позволяет свести трехмерную задачу к одномерной. В этом случае, **граничные условия** задаются в центре и на поверхности данного шаровидного изделия и запишутся в виде следующих выражений:

$$\begin{aligned}
 r = 0 : \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 ; \quad \frac{\partial n}{\partial r} = 0 ; \quad \frac{\partial f}{\partial r} = 0 \quad (\text{условия симметрии}); \\
 r = R_p : \quad -\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} = h_T (T - T_b) ; \\
 -D_{\text{eff}} \frac{\partial n}{\partial r} = h_m (n - n_b) ; \quad f = 1 .
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Начальные условия задаются в виде соотношений:

$$\begin{aligned}
 t = 0 : \quad T(\vec{r}) = T_0 ; \\
 n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) = \frac{p_0}{kT_0}, \quad p_0 \sim 10^{-5} \text{ Па}; \quad f(\vec{r}) = 0 .
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

2.4. Физико-химические свойства и коэффициенты переноса реагирующих твердых и газообразных фаз

Согласно молекулярно-кинетической теории, значения давления газа (азота) оценивались по классической формуле:

$$p = nk_B T , \tag{2.9}$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Скорость кристаллохимической реакции между кремнием и азотом определялось по формуле, позаимствованная из работ [59–62]:

$$\dot{R}_g = a_s \cdot k \cdot g(f) n . \tag{2.10}$$

В формуле (2.10) функциональная величина $g(f)$ является степенной функцией, зависящей от объёмной доли локального превращения микрозерен кремния насыщенного атомами азота

в нитрид кремния. Явный вид этой функции $g(f)$ был научно обоснован в работе [17], и записывается в виде:

$$g(f) = (1 - f)^{2/3}. \quad (2.11)$$

Величина a_s в выражении (2.10) есть удельная поверхность кремния, а k – константа скорости реакции, которая задается по формуле Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_u T}\right), \quad (2.12)$$

где E_A – энергия активации (Дж/моль); R_u – универсальная газовая постоянная.

Удельная поверхность сквозной (открытой) пористости порошкового кремниевого изделия, или другими словами, площадь поверхностей сквозных пор в единице объема кремниевого изделия, оценивалась по формуле:

$$a_s = \frac{3(1 - \varepsilon_p)}{r_g}. \quad (2.13)$$

Для проведения численных расчётов реакционного синтеза нитрида кремния также необходимо знать эффективные значения коэффициентов теплоотдачи, диффузии, теплопроводности, удельной теплоемкости и ряда других физико-химических свойств материала изделия.

В случае, если реакционный синтез нитрида кремния протекает в условиях неизотермичности, то в расчётах дополнительно необходимо учитывать температурные зависимости этих величин.

Величина коэффициента теплоотдачи h_T кристаллического кремния и газовой фазы (азота) определялась в виде суммы конвективного коэффициента теплоотдачи h_c и излучательного коэффициента теплоотдачи h_r :

$$h_T = h_c + h_r.$$

Величину коэффициента конвективной теплоотдачи вычисляли по числу Нуссельта Nu , которое записывается в виде степенной функции от чисел Рейнольдса и Прандтля [60]:

$$Nu = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}. \quad (2.14)$$

Более подробная информация о числе Нуссельта приведена в работе [63].

Значение излучательного коэффициента теплоотдачи определяли с помощью формулы:

$$h_r = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_b^4)}{(T - T_b)} = \varepsilon \sigma (T^2 + T_b^2)(T + T_b), \quad (2.15)$$

где ε – степень черноты поверхности изделия; σ – постоянная Стефана–Больцмана; T – температура на поверхности изделия; T_b – температура азота в камере печи.

Величину коэффициента массоотдачи азота в кристаллический кремний определяли с помощью числа Шмидта Sh , которое записывается в виде следующего выражения и представляет собой степенную функцию от чисел Рейнольдса Re и Шервуда Sc :

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (2.16)$$

При вычислении коэффициентов тепло- и массоотдачи использовались следующие известные соотношения для безразмерных чисел:

$$Re = \frac{d_p \rho_g v_{g\infty}}{\mu_g} \text{ – число Рейнольдса;}$$

$$Pr = \frac{\mu_g c_{pg}}{\lambda_g} \text{ – число Прандтля;}$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{eff}} \text{ – число Шервуда;}$$

$$Sh = \frac{d_p h_m}{D_{eff}} \text{ – число Шмидта;}$$

$$Nu = \frac{h_c d_p}{\lambda_g} \text{ – число Нуссельта,}$$

где d_p – характерный размер изделия; $v_{g\infty} \sim 1$ см/с; $\lambda_g, \mu_g, \rho_g, c_{pg}$ – коэффициенты теплопроводности и вязкости, плотность, удельная теплоемкость при постоянном давлении газа (азота).

Анализ литературных данных [53–62] показал, что диффузия газа, протекающая в пористом порошковом материале, имеющая сквозную пористость зависит от следующих факторов. Во-первых, от структурных особенностей формирования порошкового материала: величины пористости ε_p , от особенностей морфологии пор, её извилистости, размеров и распределения пор. Во-вторых, от свойств диффундирующего азота: длины свободного пробега молекулы азота, размера иона азота, концентрации, тепловой скорости, коэффициента диффузии.

В случае, если величина размеров пор больше чем длина свободного пробега молекул газа (азота), то определяющую роль будет играть так называемая «молекулярная диффузия». Коэффициент взаимной молекулярной диффузии D_{ij} определяется в соответствии с теорией Чепмена–Энскога следующим выражением:

$$D_{ij} = \frac{0,00186T^{3/2}}{p\sigma_{ij}^2\Omega} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (2.17)$$

где p – давление; M_i, M_j – молярные массы вступающих в синтез кремния и азота; T – температура; Ω – безразмерная величина, которая определялась в соответствии с работами [35, 38, 76, 77].

Величину эффективного диаметра σ_{ij} столкновений диффундирующих атомов азота и кремния вычисляли по выражению:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)^{1/2}, \quad (2.18)$$

где σ_i и σ_j – соответственно, эффективные диаметры азота и кремния. Значение безразмерной величины Ω , входящей в формулу коэффициента взаимной диффузии, было определено в виде функциональной зависимости $k_B T / \varepsilon_{ij}$, в которой k_B – постоянная Больцмана; ε_{ij} – энергия взаимодействия диффундирующих атомов азота и кремния. Эта энергия оценивалась по формуле:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}.$$

В таблице 2.1 приведены физические параметры азота, использованные в расчётах при реакционном спекании кремния в газовой среде азота.

Таблица 2.1 – Числовые значения физических характеристик азота

Диаметр, d_0 , м	Энергия взаимодействия, ε_{ij} , Дж	Эффективный диаметр, σ_i , м	Молярная масса, М, кг/моль
$3,18 \cdot 10^{-10}$	$71,4 \cdot k_B$	$3,789 \cdot 10^{-10}$	$28 \cdot 10^{-3}$

Как правило, на практике при реакционном спекании шликерных изделий, отформованных из ультрадисперсных порошков кремния, в поровой структуре имеют место такие поры, у которых размеры меньше длины свободного пробега молекул газа. При таком соотношении размеров пор в образце к длине свободного пробега молекул газа, определяющей движущей силой в процессе диффузионного массопереноса, будет так называемая кнудсеновская диффузия [38]. Из работ [37, 76] известно, что коэффициент кнудсеновской диффузии определяется по формуле:

$$D_K = \frac{4K_0}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}. \quad (2.19)$$

В формуле (2.19) величина K_0 называется параметром эффективного кнудсеновского течения, который определяется по формуле:

$$K_0^{-1} = \left(\frac{128}{9} \right)^{1/2} \left(\frac{n_d \tau}{\varepsilon} \right) r_g^2 \left(1 + \frac{\pi}{8} \right), \quad (2.20)$$

где $n_d = \frac{3(1 - \varepsilon_p)}{4\pi r_g^3}$ – число сферических микрозерен в единице объема твердой кристаллической фазы кремния; τ – извилистость пор; ε_p – пористость шликерного изделия; r_g – средние радиусы сферических микрозерен, из которых состоит опытный шаровидный образец кремния.

Величину извилистости τ определяли в виде степенного выражения по формуле:

$$\tau = \varepsilon_p^{-1/3}. \quad (2.21)$$

Поскольку в процессе реакционного синтеза нитрида кремния в пористых кремниевых изделиях имеет место действие как взаимодиффузии азота и кремния, так и действие кнудсеновской диффузии, то, следовательно, при проведении численных расчётов необходимо учитывать суммарный коэффициент диффузии D_p , который определялся из соотношения:

$$\frac{1}{D_t} = \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_K}. \quad (2.22)$$

С учетом последнего выражения, значение общего эффективного коэффициента диффузии D_{eff} оценивалось по формуле:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_t. \quad (2.23)$$

Эффективный коэффициент теплопроводности рассчитывался с помощью соотношения:

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{3} \left\{ (1 - \varepsilon_p) \lambda_s + \varepsilon_p \lambda_g \right\} + \frac{2}{3} \left\{ \frac{1 - \varepsilon_p}{\lambda_s} + \frac{\varepsilon_p}{\lambda_g} \right\}^{-1}, \quad (2.24)$$

где λ_g – коэффициент теплопроводности газа; а средний коэффициент теплопроводности в твердой фазе λ_s определялся по формуле:

$$\lambda_s = f \lambda_{Si_3N_4} + (1 - f) \lambda_{Si}. \quad (2.25)$$

Коэффициент теплопроводности азота λ_g вычисляли в зависимости от температуры и давления с использованием ряда общеизвестных формул молекулярной физики:

$$\lambda_g = 1,9 \mu c_v, \quad (2.26)$$

где $\mu = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda_0$ – вязкость; $\rho = \frac{M}{N_A} n$ – плотность;

$$c_v = \frac{5}{2} \frac{R_u}{M}, \quad c_p = \frac{7}{2} \frac{R_u}{M} \text{ – удельные теплоемкости при постоянном объёме и давлении для двухатомного газа-азота;}$$

$\bar{v} = \left(\frac{8 R_u T}{\pi M} \right)^{1/2}$ – средняя арифметическая скорость молекул

газа;

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \text{ – средняя длина свободного пробега молекул газа;}$$

где d – диаметр молекулы газа при температуре

$$d = d_0 \left(1 + \frac{C}{T} \right)^{1/2} \text{ – диаметр молекулы газа при температуре}$$

$$T, \text{ где } C = -\frac{2W}{3k_B};$$

$$W = -4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{\bar{r}} \right)^6 - \text{потенциальная энергия взаимодействия молекул;}$$

влия молекул;

$$\bar{r} = 1,25 \cdot n^{-1/3} - \text{среднее расстояние между молекулами газа.}$$

Эффективную удельную теплоемкость для пористого кремниевого изделия вычисляли по формуле:

$$(\rho c_p)_{eff} = (1 - \varepsilon_p)(\rho c)_s + \varepsilon_p (\rho c_p)_g. \quad (2.27)$$

где

$$(\rho c_p)_s = f (\rho c_p)_{SiN} + (1 - f)(\rho c_p)_{Si}.$$

Особенность решения уравнения (2.4). Подставляя в правую часть уравнения (2.4) выражение для скорости \dot{R}_g реакционного превращения кремния в нитрид кремния в атмосфере азота, в явном виде получим следующее уравнение:

$$n_{Si0} \frac{df}{dt} = 3a_s k \cdot n (1 - f)^{2/3}.$$

Далее проведем разделение переменных, в результате получим выражение:

$$\frac{df}{(1 - f)^{2/3}} = \frac{3a_s k \cdot n}{n_{Si0}} dt.$$

Проведем интегрирование по временному промежутку $[t; t + \Delta t]$:

$$\int_{f_i^0}^{f_i^1} \frac{df}{(1 - f)^{2/3}} = \int_t^{t+\Delta t} \frac{3a_s k \cdot n}{n_{Si0}} dt,$$

$$3(1 - f)^{1/3} \Big|_{f_i^0}^{f_i^1} = 3a_s k \cdot n \Delta t / n_{Si0},$$

и получим выражение, которое используется при численном интегрировании:

$$f_i^1 = 1 - \left\{ (1 - f_i^0)^{1/3} + a_s k \cdot n \Delta t / n_{Si0} \right\}^3 .$$

2.5. Математическая модель с другой формой представления кинетики азотирования

В данной модели уравнение, описывающее уменьшение концентрации атомов кремния за счет реакции прямого азотирования, принимает другой (упрощенный) вид:

$$\frac{dn_{Si}}{dt} = -k_r n_{Si} . \quad (2.28)$$

В частности, для реакционного спекания шарового изделия математическая модель формулируется следующим образом.

Уравнения:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\lambda_{eff} \nabla T) + Q \cdot \dot{n} , \quad (2.29)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial n}{\partial t} = \nabla (D_{eff} \nabla n) + \dot{n} , \quad (2.30)$$

$$\frac{dn_{Si}}{dt} = -k_r n_{Si} . \quad (2.31)$$

Начальные и граничные условия:

$$t = 0 :$$

$$T(r) = T_0 = 900 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad n_0(r) = \frac{p_0}{kT_0} \sim 10^{14} \text{ м}^{-3}, \quad p_0 \sim 10^{-5} \text{ Па},$$

$$n_{Si0} = \frac{(1 - \varepsilon_p) \rho_{Si}}{M_{Si}} \cdot N_A ;$$

$$r = 0 : \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial n}{\partial r} = 0 ;$$

$$r = R: T(R) = T_r(t), \quad n(R) = n_r(t),$$

где t – время; r – радиальная координата; T – температура; n , n^{Si} – соответственно, концентрации молекул азота и кремния; ρ_{eff} , c_{eff} , λ_{eff} , D_{eff} – соответственно, эффективная плотность, удельная теплоемкость, теплопроводность, коэффициент диффузии пористого кремния в азоте; \dot{n} – скорость уменьшения концентрации молекул азота за счет реакции; Q и k_r – теплота и константа скорости реакции; ρ_{Si} , M_{Si} – плотность и молярная масса кремния; k – постоянная Больцмана; N_A – число Авогадро.

Константа скорости реакции была определена в данной модели по формуле, взятой из работ [7, 37, 38, 56]:

$$k_r = C \cdot p e^{-E_A/kT}, \quad (2.32)$$

где $p = nkT$ – давление азота; E_A – энергия активации; C – постоянная, значение которой зависит от параметров кремниевого порошка. Отметим, что средние значения параметров исходного порошка кремния брались из собственных экспериментальных данных, опубликованных в работе [18].

Для кристаллохимической реакции синтеза нитрида кремния, протекающей по закону $3Si + 2N_2 = Si_3N_4 + Q$, можно записать следующие соотношения для концентрации и скорости образования нитрида кремния:

$$n_{Si}(0) = n_{Si}(t) + 3n_{Si_3N_4}(t) \quad (2.33)$$

и

$$\dot{n}_{Si_3N_4}(t) = -\frac{1}{3}\dot{n}_{Si}(t) = -\frac{1}{2}\dot{n}(t). \quad (2.34)$$

Скорость уменьшения концентрации молекул азота за счет реакции с кремнием с учетом формулы (2.32) будет иметь вид:

$$\dot{n} = -\frac{2}{3}k_r n_{Si} = -\left(\frac{2}{3}CkT n_{Si} e^{-E_A/kT}\right)n. \quad (2.35)$$

Теплофизические и переносные коэффициенты. Теплопроводность и плотность твердой фазы вычислялись соответственно по формулам:

$$\lambda_s = x_{Si} \lambda_{Si} + x_{Si_3N_4} \lambda_{Si_3N_4}, \quad (2.36)$$

$$\rho_s = (x_{Si} / \rho_{Si} + x_{Si_3N_4} / \rho_{Si_3N_4})^{-1}, \quad (2.37)$$

где массовые доли кремния x_{Si} и нитрида кремния $x_{Si_3N_4}$ в твердой фазе, которые соответственно определялись из следующих выражений:

$$x_{Si} = \frac{n_{Si} M_{Si}}{n_{Si} M_{Si} + n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4}},$$

$$x_{Si_3N_4} = \frac{n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4}}{n_{Si} M_{Si} + n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4}}.$$

Эффективные значения коэффициента теплопроводности, плотности и удельной теплоемкости пористого кремниевого изделия вычислялись по следующим формулам:

$$\lambda_{eff} = \lambda_g \varepsilon_p^{1/3} + \lambda_s (1 - \varepsilon_p^{2/3}); \quad \rho_{eff} = \rho_g \varepsilon_p + \rho_s (1 - \varepsilon_p); \quad (2.38)$$

$$c_{eff} = \bar{x}_{Si} c_{Si} + \bar{x}_{Si_3N_4} c_{Si_3N_4} + \bar{x}_g c_{p,g}. \quad (2.39)$$

Средние массовые доли кремния \bar{x}_{Si} , нитрида кремния $\bar{x}_{Si_3N_4}$ и газа-азота \bar{x}_g в реакционно-спеченных изделиях определялись по формулам:

$$\bar{x}_{Si} = \frac{n_{Si} M_{Si}}{n_{Si} M_{Si} + n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4} + n_g M_g},$$

$$\bar{x}_{Si_3N_4} = \frac{n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4}}{n_{Si} M_{Si} + n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4} + n_g M_g},$$

$$\bar{x}_g = \frac{n_g M_g}{n_{Si} M_{Si} + n_{Si_3N_4} M_{Si_3N_4} + n_g M_g}.$$

Помимо этого, для численных расчётов реакционного синтеза нитрида кремния на основе данной модели значения эффективного коэффициента диффузии D_{eff} и энергии активации прямого азотирования E_A были взяты равными:

$$D_{eff} = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}; E_A = 141,3 \text{ кДж/моль.}$$

Особенность решения уравнения (2.31). Дифференциальное уравнение предварительно интегрируется по временному промежутку $[t; t + \Delta t]$:

$$\int_{n_{Si}^0}^{n_{Si}^1} \frac{dn_{Si}}{n_{Si}} = - \int_t^{t+\Delta t} k_r dt.$$

Решение последнего дает следующие приближенные выражения:

$$\begin{aligned} \ln(n_{Si}^1 / n_{Si}^0) &\approx -k_r^\theta \Delta t, \\ n_{Si}^1 &\approx n_{Si}^0 \cdot \exp(-k_r^\theta \Delta t). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Алгоритм реализации модели

1. Задаются: $T_0(r) = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_0(r) = 10^{14} \text{ м}^{-3}$, n_{Si0} для $t_0 = 0$.
2. $t_i = t_{i-1} + \Delta t$; $j = 0$; выбираем начальные приближения в виде $T(r) = T_0(r)$, $n(r) = n_0(r)$.
3. $j = j + 1$ (j – номер итераций); для каждой пространственной точки вычисляются $p(r) = n(r)k_p T(r)$, $k_r^\theta(r)$ и все коэффициенты (2.36)–(2.39).
4. Решается уравнение (2.30) для $\bar{n}(r)$.
5. По формуле (2.40) вычисляется $n_{Si}(r)$.
6. Решается уравнение (2.29) для $\bar{T}(r)$.
7. Проверяется условие сходимости итерационного процесса:

$$\max(\varepsilon_T, \varepsilon_n) < \varepsilon_s = 10^{-6}.$$

8. Если условие сходимости итерационного процесса выполняется, то возвращаются к пункту 2; а если условие сходимости не выполняется, то выбираются следующие приближения по формулам нижней релаксации:

$$T(r) = \alpha_T \bar{T}(r) + (1 - \alpha_T) T(r), \quad n(r) = \alpha_n \bar{n}(r) + (1 - \alpha_n) n(r)$$

и возвращается к пункту 3. Итерации продолжаютсЯ до тех пор, пока не выполняется условие сходимости итерационного процесса.

По времени счет будет продолжаться до тех пор, пока

$$t_i < t_{end}.$$

Таким образом, разработана нестационарная физико-математическая модель, описывающая реакционное спекание пористых порошковых кремниевых изделий в среде чистого азота. На основе анализа литературных данных определены основные выражения, позволяющие вычислить физико-химические свойства и оценить коэффициенты явлений переноса, вступающих в реакцию реагентов в зависимости от температуры, давления, пористости и состава. Модель позволяет рассчитать эволюцию изменения температуры изделия, определить величину изменения концентрации азота внутри изделия, а также описать кинетику реакции прямого азотирования путем компьютерной реализации с решением нестационарных уравнений теплопроводности и непрерывности газа в пористом кремниевом изделии, а также уравнений, описывающих локальное превращение кремния в нитрид кремния.

3. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ И КОМПЬЮТЕРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

3.1. Численные методы для решения уравнений с частными производными

Для проведения решения подавляющего большинства задач в области физики и техники приходится их приводить к так называемым краевым либо начально-краевым задачам в виде линейных или нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Как правило, большинство отмеченных выше задач не имеет точного аналитического решения. В физике и технике зачастую приходится решать весьма сложные задачи, смоделированные в виде нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных с переменными коэффициентами. Для таких задач приходится искать приближенные решения с применением различных численных методов. В настоящей монографии приведены результаты решения нелинейных задач в виде систем дифференциальных уравнений в частных производных методом численного моделирования, которые позволили выявить пространственно-временные закономерности реакционного синтеза порошковых изделий кремния в атмосфере азота.

Известно, что численные методы являются одними из мощных математических инструментов при решении систем дифференциальных уравнений в частных производных. В настоящей работе при изучении различных сложных гетерогенных физико-химических процессов, происходящих в твердых телах, и связанных с фазовыми превращениями были применены методы конечных разностей и конечных элементов. Об этих численных методах написано достаточно много работ, в качестве примера можно привести работы [79–87].

Одним из основателей и корифеев численного метода конечных разностей является профессор А.А. Самарский [79–87].

Метод конечных разностей, применяемый для решений физико-математических задач, заключается в том, что система дифференциальных уравнений в частных производных заменяются соответствующими каждому из них системой алгебраических уравнений [79–82]. Решение системы алгебраических уравнений дает приближенное численное решение для некоей искомой функции: $u(x, y, z, t)$.

Численный метод решения требует проведения трех этапов расчетов в следующей последовательности:

1) построение сетки, охватывающей расчетную область, например, элемент конструкции (тела) какого-нибудь устройства (вещества);

2) построение на полученной сетке конечно-разностной аппроксимации, эквивалентной исходному дифференциальному уравнению и начальным и граничным условиям;

3) формирование на основе конечно-разностной аппроксимации системы алгебраических уравнений и ее решение.

Построение сетки. Выбор сетки производится с учетом геометрии решаемой задачи, например, формы образца, для которой выполняется расчет. Обычно для образцов, имеющих прямоугольную форму (например, прямоугольный штапик или пластина), используют декартову систему координат и соответственно прямоугольную сетку. В случае, если образец в форме сплошного шара, то используют сферическую систему координат и соответственно центрально симметричную полярную сетку. На рисунке 3.1, а, б приведены примеры двухмерных сеток: прямоугольной (а) и полярной (б), соответственно для двух упомянутых выше образцов. Важным определяющим элементом в методике численных вычислений выступают периодически расположенные узлы (точки) в построенной сетке.

Эти, так называемые узлы, образуются в точках пересечения линий сетки. Например, для прямоугольной сетки (рисунок 3.1, а) узлами сетки являются точки пересечения взаимно

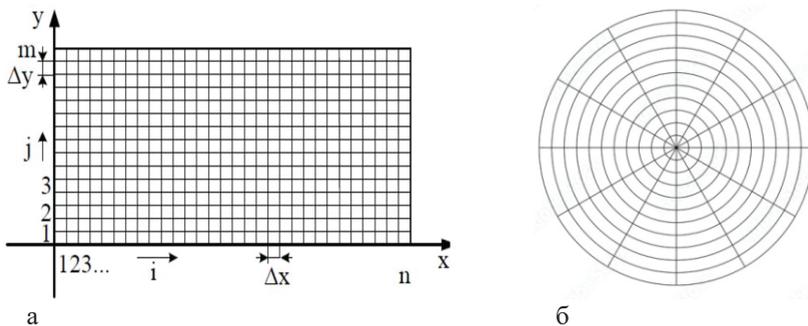


Рисунок 3.1 – Прямоугольная (а) и полярная (б) сетка

перпендикулярных линии, т. е., в местах взаимно пересекающихся линий сетки по оси Ox и по оси Oy .

3.2. Метод конечных разностей

Конечно-разностная аппроксимация производных в дифференциальном уравнении строится путем замены этих производных на их приближенные аналоги с помощью сетки. Для примера рассмотрим аппроксимации частных производных функции двух аргументов $u(x, y)$ в равномерной сетке:

$$\{x_i, y_j, i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m\}.$$

В этом случае, частная производная первого порядка $\frac{\partial u}{\partial x}$

в точке (x_i, y_j) может быть представлена в следующих видах:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{x_{i+1} - x_i} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} \quad (3.1)$$

(правая разность, на 2-х узлах);

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{-u_{i+2,j} + 4u_{i+1,j} - 3u_{i,j}}{\Delta x} \quad (3.2)$$

(правая разность, на 3-х узлах);

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{x_i - x_{i-1}} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (3.3)$$

(левая разность, на 2-х узлах);

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{3u_{i,j} - 4u_{i-1,j} + u_{i-2,j}}{\Delta x} \quad (3.4)$$

(левая разность, на 3-х узлах);

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{x_{i+1} - x_{i-1}} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} \quad (3.5)$$

(центральная разность, на 2-х узлах),

где $\Delta x = x_{i+1} - x_i$ – приращение аргумента x , т. е. шаг сетки вдоль оси x .

Вторая производная аппроксимируется в виде соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) \approx \frac{1}{\Delta x} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{\text{правая}} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{\text{левая}} \right] = \\ &= \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

(третья разность; на 3-х узлах);

Для конечно-разностной аппроксимации уравнения баланса энергии и диффузии, записанных в цилиндрической системе координат, соответственно имеют вид:

$$(\rho c)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \cdot \dot{n}, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{\text{eff}} \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial n}{\partial z} \right) + \dot{n}. \quad (3.8)$$

Эти уравнения (3.7) и (3.8) представляют в единой форме:

$$a \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r b \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(b \frac{\partial u}{\partial z} \right) + c. \quad (3.9)$$

Коэффициенты, входящие в уравнение (3.9), приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Коэффициенты, входящие в уравнения (3.7)–(3.8)

Уравнения	a	b	c
Баланса энергии (3.7)	$(\rho c)_{eff}$	λ_{eff}	$Q\dot{n}$
Непрерывности газа (3.8)	1	D_{eff}	\dot{n}

Эти уравнения являются уравнениями параболического типа, и их конечно-разностная аппроксимация на сетке $\{r_i, z_j, i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m\}$ запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 & a_{i,j} \frac{u_{i,j}^1 - u_{i,j}^0}{\Delta t} = \\
 & = \frac{1}{r_i} \frac{1}{\Delta r} \left[r_{i+1/2} b_{i+1/2,j} \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta r} - r_{i-1/2} b_{i-1/2,j} \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta r} \right] + \\
 & + \frac{1}{\Delta z} \left[b_{i,j+1/2} \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta z} - b_{i,j-1/2} \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta z} \right] + c_{i,j}, \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

где

$$i = 2, 3, \dots, n - 1; j = 2, 3, \dots, m - 1,$$

$$r_{i+1/2} = (r_i + r_{i+1}) / 2, \quad r_{i-1/2} = (r_i + r_{i-1}) / 2;$$

$u_{i,j}^0, u_{i,j}^1$ – значения функции u в моменты времени t и $t+\Delta t$.

В правой части значение функции в промежутке времени от t и $t+\Delta t$ выбирается в виде выражения:

$$u_{i,j} = f \cdot u_{i,j}^1 + (1 - f) \cdot u_{i,j}^0, \quad (3.11)$$

где f – весовой коэффициент, изменяющийся от 0 до 1.

С учетом последнего, получим соотношение в виде:

$$\begin{aligned}
& a_{i,j} \frac{u_{i,j}^1 - u_{i,j}^0}{\Delta t} = \\
& = f \cdot \frac{1}{r_i} \frac{1}{\Delta r} \left[r_{i+1/2} b_{i+1/2,j} \frac{u_{i+1,j}^1 - u_{i,j}^1}{\Delta r} - r_{i-1/2} b_{i-1/2,j} \frac{u_{i,j}^1 - u_{i-1,j}^1}{\Delta r} \right] + \\
& + (1-f) \cdot \frac{1}{r_i} \frac{1}{\Delta r} \times \\
& \times \left[r_{i+1/2} b_{i+1/2,j} \frac{u_{i+1,j}^0 - u_{i,j}^0}{\Delta r} - r_{i-1/2} b_{i-1/2,j} \frac{u_{i,j}^0 - u_{i-1,j}^0}{\Delta r} \right] + \\
& + f \cdot \frac{1}{\Delta z} \left[b_{i,j+1/2} \frac{u_{i,j+1}^1 - u_{i,j}^1}{\Delta z} - b_{i,j+1/2} \frac{u_{i,j}^1 - u_{i,j-1}^1}{\Delta z} \right] + (1-f) \times \\
& \times \frac{1}{\Delta z} \left[b_{i,j+1/2} \frac{u_{i,j+1}^0 - u_{i,j}^0}{\Delta z} - b_{i,j+1/2} \frac{u_{i,j}^0 - u_{i,j-1}^0}{\Delta z} \right] + c_{i,j}, \quad (3.12)
\end{aligned}$$

где $i = 2, 3, \dots, n-1$; $j = 2, 3, \dots, m-1$.

Значения коэффициентов $a_{i,j}$, $b_{i,j}$, $c_{i,j}$ в этом временном промежутке рассчитываются по значению $u_{i,j} = (u_{i,j}^1 + u_{i,j}^0) / 2$ искомой функции.

Окончательно конечно-разностная аппроксимация уравнений баланса энергии и диффузии принимает вид:

$$\begin{aligned}
& A_{i,j} u_{i+1,j}^1 + B_{i,j} u_{i-1,j}^1 + C_{i,j} u_{i,j+1}^1 + \\
& + D_{i,j} u_{i,j-1}^1 - F_{i,j} u_{i,j}^1 + E_{i,j} = 0, \quad (3.13)
\end{aligned}$$

где $i = 2, 3, \dots, n-1$; $j = 2, 3, \dots, m-1$,

$$\begin{aligned}
& A_{i,j} = f \cdot \frac{r_{i+1/2} b_{i+1/2,j}}{\Delta r^2}, \quad B_{i,j} = f \cdot \frac{r_{i-1/2} b_{i-1/2,j}}{\Delta r^2}, \\
& C_{i,j} = f \cdot \frac{r_i b_{i,j+1/2}}{\Delta z^2}, \quad D_{i,j} = f \cdot \frac{r_i b_{i,j-1/2}}{\Delta z^2},
\end{aligned}$$

$$F_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} + C_{i,j} + D_{i,j} + a_{i,j}r_i / \Delta t,$$

$$E_{i,j} = (1 - f)(A_{i,j}u_{i+1,j}^0 + B_{i,j}u_{i-1,j}^0 + C_{i,j}u_{i,j+1}^0 + D_{i,j}u_{i,j-1}^0) / f + u_{i,j}^0 a_{i,j}r_i / \Delta t + c_{i,j}r_i.$$

Конечно-разностная аппроксимация граничных условий

На оси $r = 0$ ставится условие осевой симметрии:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0. \quad (3.14)$$

Его конечно-разностная аппроксимация определится соотношением:

$$\frac{\partial u}{\partial r} \approx \frac{-u_{i+2,j} + 4u_{i+1,j} - 3u_{i,j}}{\Delta r} = 0, \quad (3.15)$$

отсюда

$$-u_{i+2,j} + 4u_{i+1,j} - 3u_{i,j} = 0 \quad (i = 1; j = 2, 3, \dots, m - 1).$$

На поверхности изделия ставится граничное условие в виде выражения:

$$-b\nabla u = h(u - u_b). \quad (3.16)$$

Например, на боковой поверхности цилиндрического изделия, когда $r = R$, граничное условие (3.16) примет вид:

$$\begin{aligned} -b \frac{\partial u}{\partial r} &= h(u - u_b), \\ -b_{i,j} \frac{u_{i-2,j} - 4u_{i-1,j} + 3u_{i,j}}{\Delta r} &= h(u_{i,j} - u_b), \end{aligned} \quad (3.17)$$

отсюда

$$u_{i-2,j} - 4u_{i-1,j} + (3 + e_{i,j})u_{i,j} = e_{i,j}u_b$$

$$(i = n; j = 2, 3, \dots, m - 1),$$

где $e_{i,j} = \frac{h\Delta r}{b_{i,j}}$.

На основаниях цилиндра граничные условия запишутся в виде

при $z = -L$:

$$-b \frac{\partial u}{\partial z} = h(u - u_b),$$

$$-b_{i,j} \frac{-u_{i,j+2} + 4u_{i,j+1} - 3u_{i,j}}{\Delta z} = h(u_{i,j} - u_b),$$

$$f_{i,j} = \frac{h\Delta z}{b_{i,j}},$$

$$-u_{i,j+2} + 4u_{i,j+1} - (3 - f_{i,j})u_{i,j} = f_{i,j}u_b \quad (i = 1, 2, \dots, n; j = 1);$$

при $z = L$:

$$-b \frac{\partial u}{\partial z} = h(u - u_b),$$

$$-b_{i,j} \frac{u_{i,j-2} - 4u_{i,j-1} + 3u_{i,j}}{\Delta z} = h(u_{i,j} - u_b),$$

$$f_{i,j} = \frac{h\Delta z}{b_{i,j}},$$

$$u_{i,j-2} - 4u_{i,j-1} + (3 + f_{i,j})u_{i,j} = f_{i,j}u_b \quad (i = 1, 2, \dots, n; j = m).$$

Конечно-разностная аппроксимация начальных условий принимает вид:

$$u_{i,j}^0 = u_0 \quad (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m).$$

Таким образом, конечно-разностные аппроксимации уравнений с начальными и граничными условиями (т. е. их дискретные аналоги) представляют собой системы из $n \times m$ алгебраических

уравнений. Эта система может быть решена итерационными методами прогонки или Гаусса–Зейделя.

3.3. Метод контрольных объемов

Суть данного метода состоит в том, что расчетную область разбивают на некоторое число непересекающихся контрольных объемов, и дифференциальное уравнение интегрируют по каждому контрольному объему [84–87]. В каждом контрольном объеме содержится по одной узловой точке. Для вычисления интегралов используют кусочные профили, которые описывают изменение функции u между узлами. В результате получают дискретный аналог дифференциального уравнения, в который входят значения u в нескольких узловых точках.

Полученный подобным образом дискретный аналог выражает закон сохранения u для конечного контрольного объема точно так же, как дифференциальное уравнение выражает закон сохранения для бесконечно малого контрольного объема [86].

В методе конечных элементов, как и в большинстве методов взвешенных невязок, в качестве приближенного решения берется предполагаемое изменение u , состоящее из значений в узловых точках и интерполяционных функций (или профилей) между узловыми точками. А в конечно-разностном методе в качестве решения рассматриваются только значения u в узловых точках и не делается никаких явных указаний о характере изменения u между этими точками. Этот подход также используется в методе контрольного объема и решение находят в виде значений только в узловых точках. Интерполяционные формулы или профили рассматриваются как вспомогательные, необходимые для расчета интегралов. После получения дискретных аналогов предположения о характере профилей можно не учитывать. Такая точка зрения дает полную свободу использования различных профилей для интегрирования всех членов дифференциального уравнения. Например, рассмотрим дифференциальное уравнение в частных производных:

$$a \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rb \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(b \frac{\partial u}{\partial z} \right) + c. \quad (3.18)$$

В дифференциальном уравнении (3.18) так называемый источниковый член с линеаризуем в виде:

$$c = c_1 + c_2 u, \text{ где } c_1 \text{ и } c_2 < 0 \text{ – коэффициенты линеаризации.}$$

Дискретный аналог получают путем интегрирования уравнения (3.18) по контрольному объему, показанному на рисунке 3.2, и по временному интервалу от t до $t + \Delta t$.

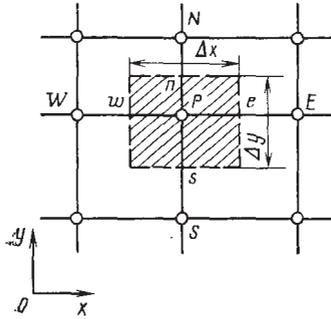


Рисунок 3.2 – Контрольный объем (заштрихованная область) для двухмерного случая

Таким образом, в результате интегрирования получим выражения:

$$\begin{aligned} \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} ar \frac{\partial u}{\partial t} dt dr dz &= \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial r} \left(rb \frac{\partial u}{\partial r} \right) dt dr dz + \\ &+ \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial z} \left(rb \frac{\partial u}{\partial z} \right) dt dr dz + \\ &+ \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} c_1 r dt dr dz + \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} c_2 u r dt dr dz, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_p r_p (u_p^1 - u_p^0) \Delta r \Delta z &= \Delta z \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(r b \frac{\partial u}{\partial r} \right)_e - \left(r b \frac{\partial u}{\partial r} \right)_w \right] dt + \\
&+ \Delta r \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(r b \frac{\partial u}{\partial z} \right)_n - \left(r b \frac{\partial u}{\partial z} \right)_s \right] dt + \\
&+ c_{1p} r_p \Delta t \Delta r \Delta z + c_{2p} r_p \Delta r \Delta z \int_t^{t+\Delta t} u_p dt .
\end{aligned}$$

Окончательно уравнение запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned}
a_p r_p (u_p^1 - u_p^0) \Delta r \Delta z &= \\
&= \Delta z \int_t^{t+\Delta t} \left(r_e b_e \frac{u_E - u_p}{\delta r_e} - r_w b_w \frac{u_p - u_W}{\delta r_w} \right) dt + \\
&+ \Delta r \int_t^{t+\Delta t} \left(r_p b_n \frac{u_N - u_p}{\delta z_n} - r_p b_s \frac{u_p - u_S}{\delta z_s} \right) dt + \\
&+ c_{1p} r_p \Delta t \Delta r \Delta z + c_{2p} r_p \Delta r \Delta z \int_t^{t+\Delta t} u_p dt , \tag{3.19}
\end{aligned}$$

где $\Delta r = r_e - r_w$, $\Delta z = z_n - z_s$ – размеры «контрольного объема»;

$$\delta r_e = r_E - r_p, \delta r_w = r_p - r_W, \delta z_n = z_N - z_p, \delta z_s = z_p - z_S .$$

Далее вводится предположение об относительном изменении в интервале времени от t до $t + \Delta t$ для значений u_E, u_W, u_p, u_N, u_S . Возможны различные предположения, но принимается только одно из них в виде:

$$\int_t^{t+\Delta t} u_p dt = [f \cdot u_p^1 + (1 - f) \cdot u_p^0] \Delta t , \tag{3.20}$$

где f – весовой коэффициент, изменяющийся от 0 до 1. Используя аналогичные соотношения для интегралов от u_E, u_W, u_N, u_S , из уравнения (3.19) находим дискретный аналог, который окончательно примет вид (3.21):

$$\begin{aligned}
& a_p r_p \frac{\Delta r \Delta z}{\Delta t} (u_p^1 - u_p^0) = \\
& = f \left[r_e b_e \frac{u_E^1 - u_p^1}{\delta r_e} - r_w b_w \frac{u_p^1 - u_W^1}{\delta r_w} \right] \Delta z + \\
& + (1-f) \left[r_e b_e \frac{u_E^0 - u_p^0}{\delta r_e} - r_w b_w \frac{u_p^0 - u_W^0}{\delta r_w} \right] \Delta z + \\
& + f \left[r_p b_n \frac{u_N^1 - u_p^1}{\delta z_n} - r_p b_s \frac{u_p^1 - u_S^1}{\delta z_s} \right] \Delta r + \\
& + (1-f) \left[r_p b_n \frac{u_N^0 - u_p^0}{\delta z_n} - r_p b_s \frac{u_p^0 - u_S^0}{\delta z_s} \right] \Delta r + \\
& + c_{1p} r_p \Delta r \Delta z + c_{2p} r_p \Delta r \Delta z \left[f \cdot u_p^1 + (1-f) \cdot u_p^0 \right], \tag{3.21}
\end{aligned}$$

Отсюда

$$A_p u_p^1 = A_E u_E^1 + A_W u_W^1 + A_N u_N^1 + A_S u_S^1 + B_p, \tag{3.22}$$

где

$$A_E = f \frac{r_e b_e}{\delta r_e} \Delta z, \quad A_W = f \frac{r_w b_w}{\delta r_w} \Delta z,$$

$$A_N = f \frac{r_p b_n}{\delta z_n} \Delta r, \quad A_S = f \frac{r_p b_s}{\delta z_s} \Delta r,$$

$$A_p = A_E + A_W + A_N + A_S + a_p r_p \frac{\Delta r \Delta z}{\Delta t} - f \cdot c_{2p} r_p \Delta r \Delta z;$$

$$\begin{aligned}
B_p = & \frac{1-f}{f} \left[A_E (u_E^0 - u_p^0) - A_W (u_p^0 - u_W^0) + A_N (u_N^0 - u_p^0) - \right. \\
& \left. - A_S (u_p^0 - u_S^0) + c_{2p} r_p u_p^0 \Delta r \Delta z \right] + a_p r_p \frac{\Delta r \Delta z}{\Delta t} u_p^0 + c_{1p} r_p \Delta r \Delta z.
\end{aligned}$$

В зависимости от весового коэффициента f дискретный аналог может быть приведен к известным схемам для параболических дифференциальных уравнений: для $f = 0$ получаем яв-

ную схему; для $f = 0,5$ – схему Кранка–Никольсона, а для $f = 1$ – полностью неявную схему (рисунок 3.3). Отметим, что неявная схема является наиболее предпочтительной.

Вычисление коэффициента b на грани контрольного объема

В уравнении (3.22) под коэффициентом b_e обозначенным индексом e , следует понимать коэффициент на грани e контрольного объема, соответственно для коэффициента b_w – на грани w и т. д. Отметим, что численные значения всех коэффициентов b_e, \dots, b_w известны только в соответствующих узловых точках: E, \dots, W, \dots и т. д. В связи с этим в дальнейшем для решения необходимо определить значения коэффициента b на гранях контрольного объема через его значения в узловых точках. Важный шаг для дальнейших вычислений – это определение наилучшего математического выражения, представляющего тепловой поток q_e на грани контрольного объема, которое имеет вид:

$$q_e = b_e \frac{u_p - u_E}{(\delta x)_e}. \quad (3.23)$$

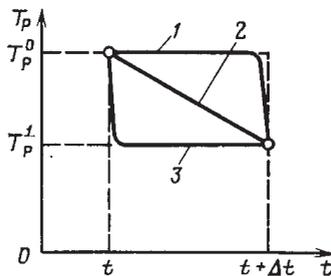


Рисунок 3.3 – Изменение температуры во времени для явной схемы показано кривой 1; для схемы Кранка–Никольсона – кривой 2; а для полностью неявной схемы – кривой 3

Наиболее простым способом определения значения коэффициента на грани контрольного объема является предположение о линейном изменении b в интервале между узловыми точками Р и Е (рисунок 3.4).

Таким образом, коэффициент b_e определится выражением:

$$b_e = f_e \cdot b_p + (1 - f_e) \cdot b_E, \quad (3.24)$$

где f_e – интерполяционный коэффициент, равный отношению отрезков, показанных на рисунке 3.4, может быть вычислен из выражения:

$$f_e = (\delta x)_{e+} / (\delta x)_e. \quad (3.25)$$

Если грань контрольного объема расположена посередине между узловыми точками Р и Е, то интерполяционный коэффициент $f_e = 0,5$, в таком случае коэффициент на грани b_e будет определяться средним арифметическим на гранях контрольного объема b_p и b_E .

В некоторых случаях это простое приближение дает не совсем правильные результаты и не обеспечивает точной аппроксимации при резких изменениях значения коэффициента b .

Наилучшую аппроксимацию по точности можно достичь при использовании следующего соотношения:

$$b_e = \left(\frac{1 - f_e}{b_p} + \frac{f_e}{b_E} \right)^{-1}. \quad (3.26)$$

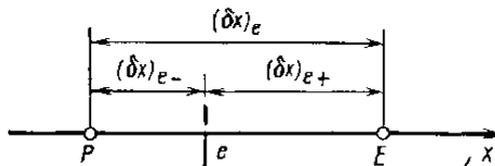


Рисунок 3.4 – Интервалы, связанные с гранью контрольного объема e

Если грань e расположена посередине между точками P и E, то тогда $f_e = 0,5$ и получается выражение:

$$b_e = 2b_P b_E / (b_P + b_E). \quad (3.27)$$

Из формулы (3.27) видно, что коэффициент b_e представляет собой среднее гармоническое от величин b_P и b_E .

Аппроксимация граничных условий

Контрольные объемы выбираются по всей расчетной области таким образом, чтобы в пределах каждого из них было по одной узловой точке. Внутренние узловые точки располагаются строго в центре каждого контрольного объема. На границах расчетной области выбираются половинные контрольные объемы, один из которых для одномерного случая показано на рисунке 3.5. Дискретный аналог, подобный уравнению (3.22), можно записать для каждого контрольного объема. Если уравнение (3.22) рассматривать как уравнение для определения u_P , то имеем необходимые уравнения для всех неизвестных значений функции u во внутренних узловых точках. Однако, уравнения для граничных (половинных) контрольных объемов включают значения функции u в граничных узловых точках. Именно через эти значения функции u на границе осуществляется учет граничных условий в схеме численного решения.

Поскольку нет необходимости обсуждать каждую из граничных точек отдельно, рассмотрим расположенную слева граничную точку B, которая примыкает к первой внутренней точке I, как показано на рисунке 3.5. Обычно в теории теплообмена

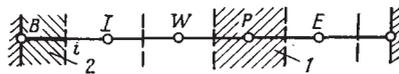


Рисунок 3.5 – Контрольные объемы для внутренних и граничных точек:
1 – типичный контрольный объем;
2 – половинный контрольный объем

(массообмена) на границе могут быть заданы: 1) температура (концентрация); 2) тепловой поток (диффузионный поток); 3) тепловой поток, определенный через коэффициент теплоотдачи и температуру окружающей среды (диффузионный поток, определенный через коэффициент массоотдачи и концентрацию окружающей среды).

Если задано u на границе (т. е. значение u_B известно), то не возникает особенных трудностей и не требуются дополнительные уравнения. Когда u на границе неизвестно, необходимо дополнительное уравнение для определения u_B . Это уравнение можно получить с помощью интегрирования дифференциального уравнения по половинному контрольному объему, который как это показано на рисунке 3.5, примыкает к границе (этот объем лежит только с одной стороны узловой точки В, поэтому к нему относится половина контрольного объема). В увеличенном масштабе этот объем показан на рисунке 3.6.

Для примера рассмотрим одномерное уравнение теплопроводности в декартовой системе координат:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(b \frac{\partial u}{\partial x} \right) + c = 0. \quad (3.28)$$

Интегрируя (3.28) по половинному контрольному объему и определяя поток в виде формулы:

$$q = b \frac{du}{dx}, \quad (3.29)$$

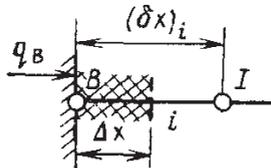


Рисунок 3.6 – Половинный контрольный объем
вблизи границы

получим соотношение:

$$q_B - q_i + (c_1 + c_2 \cdot u_B) \Delta x = 0, \quad (3.30)$$

где источниковый член линеаризован. Поток q_i на поверхности контрольного объема можно записать в виде:

$$q_B - \frac{b_i (u_B - u_I)}{(\delta x)_i} + (c_1 + c_2 \cdot u_B) \Delta x = 0. \quad (3.31)$$

Дальнейшее преобразование этого уравнения зависит от того, как задан поток q_B на границе. Если задано само значение q_B , то уравнение для u_B записывается следующим образом:

$$A_B u_B = A_I u_I + B, \quad (3.32)$$

где $A_I = \frac{b_i}{(\delta x)_i}$; $B = c_1 \Delta x + q_B$; $A_B = A_I - c_2 \Delta x$.

Если принять, что поток определен через коэффициент тепло- или массоотдачи h , а значение функции u для окружающей среды через u_f с учетом, что поток определяется выражением $q_B = h(u_f - u_B)$, то уравнение для u_B окончательно запишем следующим образом:

$$A_B u_B = A_I u_I + B, \quad (3.33)$$

где величины A_I , B и A_B определяются по соответствующим выражениям:

$$A_I = \frac{b_i}{(\delta x)_i}; \quad B = c_1 \Delta x + h u_f; \quad A_B = A_I - c_2 \Delta x + h.$$

Таким же образом можно получить необходимое число уравнений для неизвестных значений функции u .

3.4. Численная реализация одномерной модели в сферических координатах

Нестационарные дифференциальные уравнения теплопроводности и непрерывности газа в шаровидном кремниевом изделии, а также уравнение, описывающее локальное превращение кристаллического кремния в нитрид кремния, записываются в сферической системе координат в виде:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q \cdot \dot{n}, \quad (3.34)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{eff} \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \dot{n}, \quad (3.35)$$

$$n_{Si0} \frac{df}{dt} = 3 \dot{R}_g. \quad (3.36)$$

Для дискретизации уравнения (3.34)–(3.35) записываем их в обобщенном виде:

$$a \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 b \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) - c \Phi + d, \quad (3.37)$$

коэффициенты a , b , c , d которого представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Коэффициенты, входящие в уравнения (3.34)–(3.35)

Уравнения	a	b	c	d
(3.34)	$(\rho c)_{eff}$	λ_{eff}	0	$Q \cdot \dot{R}_g$
(3.35)	1	D_{eff}	$2a_s g(f) \cdot k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	0

Для решения обобщенного уравнения (3.37) использован известный метод дискретизации контрольного объема, который подробно описан в работе [86, 87] и выше в данной главе. В частности, когда кремниевое порошковое изделие представляло собой по форме шар, то расчетная область $[0; R]$ делилась на $(N-2)$ одинаковых контрольных отрезков (см. рисунок 3.7).

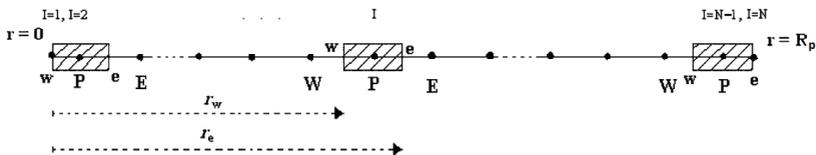


Рисунок 3.7 – Схематичное изображение расчетной сетки контрольных объемов

Дискретизацию обобщённого дифференциального уравнения (3.37) проводили следующим образом. Умножив обе стороны уравнения (3.37) на одну и ту же величину $r^2 dr dt$, произвели интегрирование по контрольно-расчётному отрезку (см. рисунок 3.7, заштрихованные отрезки) с левым концом w и правым концом e по временному промежутку от t до $t+dt$. Вначале провели интегрирование нестационарного члена в уравнении (3.37). В результате этого интегрирования получили выражение в виде следующего соотношения:

$$\int_t^{t+\Delta t} dt \int_{r_w}^{r_e} a \frac{\partial \Phi}{\partial t} r^2 dr = a_p \left\{ \Phi_P \Big|_t^{t+\Delta t} \right\} \int_{r_w}^{r_e} r^2 dr =$$

$$= a_p \left(\Phi_P^1 - \Phi_P^0 \right) \cdot \frac{r_e^2 - r_w^2}{3}. \quad (3.38)$$

Далее провели интегрирование диффузионного члена, в результате которого получили выражение:

$$\int_t^{t+\Delta t} dt \int_{r_w}^{r_e} d \left(r^2 b \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = \int_t^{t+\Delta t} \left[r_e^2 b_e \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_e - r_w^2 b_w \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_w \right] dt =$$

$$= \left(r^2 b \right)_e \Delta t \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_e^1 - \left(r^2 b \right)_w \Delta t \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_w^1 =$$

$$= \frac{\left(r^2 b \right)_e \Delta t}{\Delta r_e} \left(\Phi_E^1 - \Phi_P^1 \right) - \frac{\left(r b \right)_w \Delta t}{\Delta r_w} \left(\Phi_P^1 - \Phi_W^1 \right), \quad (3.39)$$

где $\Delta r_e = r_E - r_P$, $\Delta r_w = r_P - r_W$.

И наконец, произвели интегрирование источникового члена:

$$\int_t^{t+\Delta t} dt \int_{r_w}^{r_e} (d - c\Phi) r^2 dr = (d_p - c_p \Phi_p^1) \int_{r_w}^{r_e} r^2 dr =$$

$$= (d_p - c_p \Phi_p^1) \Delta t \cdot \frac{r_e^3 - r_w^3}{3}. \quad (3.40)$$

Подставляя полученные три выражения (3.38)–(3.40) в обобщённое дифференциальное уравнение (3.37) получим:

$$a_p \frac{\Phi_p^1 - \Phi_p^0}{\Delta t} \cdot \frac{r_e^3 - r_w^3}{3} = \frac{(r^2 b)_e}{\Delta r_e} (\Phi_E^1 - \Phi_P^1) -$$

$$- \frac{(rb)_w}{\Delta r_w} (\Phi_P^1 - \Phi_W^1) + (d_p - c_p \Phi_p^1) \cdot \frac{r_e^3 - r_w^3}{3}. \quad (3.41)$$

Для упрощения уравнения (3.41), введём обозначения в виде ряда выражений:

$$A_p^0 = \frac{a_p (r_e^3 - r_w^3)}{3\Delta t}, \quad A_E = \frac{(r^2 b)_e}{\Delta r_e}, \quad A_W = \frac{(r^2 b)_w}{\Delta r_w},$$

$$B_p = \frac{d_p (r_e^3 - r_w^3)}{3}, \quad S_p = \frac{c_p (r_e^3 - r_w^3)}{3},$$

$$A_p = A_E + A_W + A_p^0 + S_p.$$

С учётом этих обозначений уравнение (3.41) окончательно примет вид:

$$A_E \Phi_E^1 - A_p \Phi_p^1 + A_W \Phi_W^1 + B_p = 0. \quad (3.42)$$

В таблице 3.3 представлены математические выражения обозначенных величин A_E , A_p , A_W , B_p , входящих в формулу (3.42).

Таблица 3.3 – Математические выражения коэффициентов, входящих в уравнение (3.42)

Уравнение	(3.34)	(3.35)
Ф	T	n
A_p^0	$\frac{(\rho c)_{eff,p} (r_e^3 - r_w^3)}{3\Delta t}$	$\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t}$
A_E	$\frac{r_e^2 \lambda_{eff,e}}{\Delta r_e}$	$\frac{r_e^2 D_{eff,e}}{\Delta r_e}$
A_w	$\frac{r_w^2 \lambda_{eff,w}}{\Delta r_w}$	$\frac{r_w^2 D_{eff,w}}{\Delta r_w}$
S_p	0	$2a_s g(f_p^1) k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT_p^1}\right) \frac{(r_e^3 - r_w^3)}{3}$
B_p	$\frac{QR_{g,e} (r_e^3 - r_w^3)}{3}$	0

Таким образом, полученное уравнение (3.42) представляет собой дискретный аналог обобщенного уравнения (3.37). Отметим, что интегрирование обобщенного уравнения по времени осуществлялось по полностью неявной схеме. Для того чтобы система уравнений (3.42) с коэффициентами, представленными в таблице 3.3, была замкнута, необходимо провести дискретизацию граничных условий.

Дискретизация граничных условий

Задача реакционного азотирования шаровидного кремниевого изделия имеет при $r = 0$ сферическую симметрию в виде:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0. \quad (3.43)$$

Покажем еще один способ аппроксимации этого условия с точностью до второго порядка ($\sim \Delta r^2$). Разложим функциональные зависимости:

$$\Phi_2 = \Phi(r_2) = \Phi(r_1 + \Delta r_1)$$

и

$$\Phi_3 = \Phi(r_3) = \Phi(r_1 + \Delta r_2) = \Phi(r_1 + a\Delta r_1) \quad (3.44)$$

в ряд Тейлора в окрестности точки $r = r_1$ и ограничимся третьим членом разложения:

$$\begin{aligned} \Phi_2 = \Phi(r_1 + \Delta r_1) &\approx \Phi(r_1) + \left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_{r=r_1} \times \\ &\times \Delta r_1 + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right|_{r=r_1} \cdot (\Delta r_1)^2 \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \Phi_3 = \Phi(r_1 + a\Delta r_1) &\approx \Phi(r_1) + \left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_{r=r_1} \times \\ &\times m\Delta r_1 + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right|_{r=r_1} \cdot m^2 (\Delta r_1)^2 \end{aligned} \quad (3.46)$$

где $\Delta r_1 = r_2 - r_1$; $\Delta r_2 = r_3 - r_1 = m \Delta r_1$.

Умножая уравнение (3.45) на величину $-m^2$, и складывая её с уравнением (3.46), получим следующее приближенное соотношение:

$$-m^2 \Phi_2 + \Phi_3 \approx (1 - m^2) \Phi_1 + \left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_{r=r_1} \cdot (m - m^2) \Delta r_1. \quad (3.47)$$

Последнее выражение (3.47) можно переписать в виде выражения:

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_{r=r_1} \approx \frac{m^2 \Phi_2 - \Phi_3 - (m^2 - 1) \Phi_1}{(m^2 - m) \Delta r_1}. \quad (3.48)$$

Учитывая условие симметрии (3.43), последнее выражение (3.48) окончательно можно записать в виде уравнения:

$$m^2\Phi_2 - \Phi_3 - (m^2 - 1)\Phi_1 = 0. \quad (3.49)$$

Граничное условие на поверхности сферической гранулы кристаллического кремния (при $r = R_p$) запишется в виде следующего соотношения:

$$-b \frac{\partial \Phi}{\partial r} = h(\Phi - \Phi_b). \quad (3.50)$$

Аппроксимация первой производной левой разностью второго порядка точности позволяет записать следующее выражение:

$$-b_e \frac{-m^2\Phi_{N-1} + \Phi_{N-2} + (m^2 - 1)\Phi_N}{(m^2 - m)\Delta r} = h_e(\Phi_N - \Phi_b). \quad (3.51)$$

$$-m^2 s\Phi_{N-1} + s\Phi_{N-2} + y\Phi_N - \Phi_b = 0, \quad (3.52)$$

где величины Δr , Δr_2 , s , y соответственно определяются выражениями:

$$\Delta r = \Delta r_1 = r_N - r_{N-1}; \quad \Delta r_2 = r_N - r_{N-2} = m \Delta r_1;$$

$$s = \frac{b_e}{h_e(m^2 - m)\Delta r}; \quad y = (m^2 - 1)s + 1.$$

Интегрирование уравнения (2.4). Подставляя в правую часть уравнения (2.4) выражение для скорости \dot{R}_g реакционного превращения кремния в нитрид кремния в атмосфере азота в явном виде, получим следующее уравнение:

$$n_{Si0} \frac{df}{dt} = 3a_s k \cdot n(1 - f)^{2/3}. \quad (3.53)$$

Далее в уравнении (3.53) проведем разделение переменных, в результате получим выражение:

$$\frac{df}{(1-f)^{2/3}} = \frac{3a_s k \cdot n}{n_{S10}} dt. \quad (3.54)$$

Проведем интегрирование выражения (3.54):

$$\int_{f_i^0}^{f_i^1} \frac{df}{(1-f)^{2/3}} = \int_t^{t+\Delta t} \frac{3a_s k \cdot n}{n_{S10}} dt.$$

Интегрируя, окончательно получим

$$f_i^1 = 1 - \left\{ (1 - f_i^0)^{1/3} - a_s k \cdot n \Delta t / n_{S10} \right\}.$$

3.5. Методы решения систем линейных алгебраических уравнений

В результате дискретизации дифференциального уравнения и граничных условий для одномерного случая получаем систему линейных алгебраических уравнений вида:

$$a_i u_{i+1} - b_i u_i + c_i u_{i-1} + d_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.55)$$

Здесь для записи граничных условий коэффициенты c_1 и a_n принимаются равными нулю $c_1 = 0$, $a_n = 0$ и поэтому значения u_0 , u_{n+1} не будут иметь физического смысла, поэтому запишем алгебраические уравнения для $i=1$ и $i=n$:

$i = 1$:

$$a_1 u_2 - b_1 u_1 + c_1 u_0 + d_1 = 0 \Rightarrow a_1 u_2 - b_1 u_1 + d_1 = 0; \quad (3.56)$$

$i = n$:

$$\begin{aligned} a_n u_{n+1} - b_n u_n + c_n u_{n-1} + d_n = 0 \Rightarrow \\ -b_n u_n + c_n u_{n-1} + d_n = 0. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Если значение искомой функции u задано (например, u_1), то имеем:

$$a_1 = 1, \quad b_1 = 0, \quad c_1 = 0, \quad d_1 = u_1.$$

Метод прогонки. Система алгебраических этих уравнений (3.55)–(3.57) с трехдиагональной матрицей эффективно решается методом прогонки. В зарубежных литературных источниках метод прогонки называется алгоритмом Томаса или сокращенно TDMA (tri-diagonal-Matrix Algorithm – трехдиагональный матричный алгоритм).

Решение уравнения (3.55) примет вид:

$$u_i = p_i u_{i+1} + q_i, \quad (3.58)$$

где p_i, q_i ($i = 1, 2, \dots, n$) – коэффициенты прогонки, подлежащие определению.

Из (3.58) можно получить выражение формулы для $i-1$ значения:

$$u_{i-1} = p_{i-1} u_i + q_{i-1}. \quad (3.59)$$

Подставляя выражение (3.59) в уравнение (3.55), получим уравнение:

$$a_i u_{i+1} - b_i u_i + c_i (p_{i-1} u_i + q_{i-1}) + d_i = 0. \quad (3.60)$$

Из (3.60) следует, что

$$u_i = \frac{a_i}{b_i - c_i p_{i-1}} \cdot u_{i+1} + \frac{c_i q_{i-1} + d_i}{b_i - c_i p_{i-1}}. \quad (3.61)$$

Сравнивая (3.61) с (3.58), получим рекуррентные соотношения для определения прогоночных коэффициентов:

$$p_i = \frac{a_i}{b_i - c_i p_{i-1}}, \quad q_i = \frac{c_i q_{i-1} + d_i}{b_i - c_i p_{i-1}}. \quad (3.62)$$

Эти рекуррентные формулы (3.62) позволяют определить значения p_i, q_i через предшествующие p_{i-1}, q_{i-1} . С учетом соотношений (3.55) и (3.58) для значения $i = 1$ ($u_1 = p_1 u_2 + q_1$), можно определить значения p_1 и q_1 :

$$p_1 = \frac{a_1}{b_1}, \quad q_1 = \frac{d_1}{b_1}. \quad (3.63)$$

На другом конце последовательности, т. е. при $i = n$:

$$u_n = p_n u_{n+1} + q_n.$$

Это дает

$$p_n = 0 \text{ и } u_n = q_n.$$

Далее осуществляется обратная подстановка в уравнение (3.58).

Алгоритм реализации метода прогонки

Алгоритм прогонки вычислений происходит в следующей последовательности:

1. Рассчитываем p_1, q_1 по формулам (3.63).
2. По рекуррентным соотношениям (3.62) рассчитываем все остальные коэффициенты прогонки для $i = 2, 3, \dots, n$.
3. Полагаем $u_n = q_n$.
4. По уравнению (3.58) для $i = n-1, n-2, \dots, 1$, получаем: $u_{n-1}, u_{n-2}, \dots, u_1$.

Методы решения дискретных аналогов двух- и трехмерных задач

Система линейных алгебраических уравнений, получаемая при дискретизации двух- или трехмерных задач, не является трехточечной. Использование прямых методов для решения таких систем является неэкономичным, так как в этих методах требуется большой объем компьютерной памяти и вычислительного времени. Помимо этого, в нелинейных задачах уравнения решаются с неоднократными поправками значений коэффициентов. Альтернативой прямым методам являются итерационные методы.

Метод Гаусса-Зейделя. Существует много итерационных методов, но простейшим и часто применяемым из всех итерационных методов является поточечный последовательный метод

Гаусса-Зейделя, в котором значение переменной рассчитывается путем обращения в определенном порядке к каждой узловой точке:

$$a_p u_p = \sum a_{nb} u_{nb} + b \Rightarrow u_p = (\sum a_{nb} u_{nb} + b) / a_p. \quad (3.64)$$

Однако итерационный метод Гаусса-Зейделя не всегда является сходящимся. Для того что бы метод Гаусса-Зейделя был сходящимся, вводят достаточное условие сходимости, приводящее матрицу системы алгебраических уравнений в диагональное преобладание.

$$\sum |a_{nb}| / a_p \leq 1. \quad (3.65)$$

Другими словами, для каждого уравнения системы должны быть выполнены все неточные неравенства из условия (3.65), но при этом, по крайней мере, одно из неточных неравенств должно выполняться точно. Примечательно то, что достаточное условие (3.65) одновременно может являться и не необходимым, т. е. даже при нарушении этого условия может иметь место сходимость. Главным недостатком метода Гаусса-Зейделя является очень медленная сходимость, особенно когда используется большое число узловых точек.

В связи с этим, в расчетах часто применяется так называемый **метод переменных направлений (полинейный метод)**. Этот метод является удобным с комбинацией метода прогонки TDMA и метода Гаусса-Зейделя не только для одномерных задач, но и для многомерных задач, в частности, двух- и трехмерных задач. Выбирается сеточная линия (линия, состоящая из узловых точек, например, в направлении оси Oy) и методом прогонки решаются соответствующие уравнения для узловых точек вдоль выбранной линии. Эта процедура выполняется для всех линий в направлении Oy, аналогично вычислительную процедуру можно провести и в двух других направлениях Ox и Oz в случае, если решается объемная трехмерная задача. Сходимость полинейного метода протекает существенно быстрее, поскольку информация о граничных условиях у конца линии сразу передается во внутреннюю часть области независимо от того, сколько точек лежит на линии.

Скорость передачи информации в поперечном направлении такая же, как и в поточечном методе Гаусса-Зейделя. Аналогичные вычисления методом прогонки можно осуществить и в других направлениях Ox и Oy , если решается трехмерная задача. Особенность полинейного метода прогонки заключается еще и в том, что чем больше узловых точек по направлению Oy и более высокие значения коэффициентов по сравнению с направлениями осей Ox , Oz , то в вычислениях наблюдается более быстрая сходимость прогонки в направлении оси Oy , т. е. в направлении больших коэффициентов.

Методы верхней и нижней релаксации. Для улучшения процесса итерационной сходимости или иначе предотвращения расходимости при итерационном решении сложных нелинейных уравнений, часто приходится ускорять или замедлять изменение функции с зависящей переменной от итерации к итерации. Такая процедура в итерационном решении называется методом верхней или нижней релаксации в зависимости от того, ускоряется или замедляется изменение функции.

Существуют много способов использования верхней и нижней релаксации. Рассмотрим некоторые из них, которые были применены в численных расчетах в третьей главе настоящей монографии.

Например, пусть мы имеем дискретный аналог уравнений в обобщенном виде:

$$a_p u_p = \sum a_{nb} u_{nb} + b. \quad (3.66)$$

Это соотношение представим в удобной для нас форме:

$$u_p = \frac{\sum a_{nb} u_{nb} + b}{a_p}. \quad (3.67)$$

Пусть u_p^* – значение u_p с предыдущей итерации.

Проведем преобразования, тогда u_p запишется с учетом предыдущей итерации в виде:

$$u_p = u_p^* + \left(\frac{\sum a_{nb} u_{nb} + b}{a_p} - u_p^* \right). \quad (3.68)$$

В выражении (3.68) в круглой скобке учитывается изменение u_p , полученное на текущей итерации. Это изменение можно скорректировать путем введения коэффициента релаксации α :

$$u_p = u_p^* + \alpha \cdot \left(\frac{\sum a_{nb} u_{nb} + b}{a_p} - u_p^* \right). \quad (3.69)$$

Отсюда последнее выражение можно привести к следующему виду:

$$\frac{a_p}{\alpha} u_p = \sum a_{nb} u_{nb} + b + (1 - \alpha) \frac{a_p}{\alpha} \cdot u_p^*. \quad (3.70)$$

Если коэффициент релаксации α лежит в интервале $0 < \alpha < 1$ то в численных расчетах действует так называемая нижняя релаксация, а при значениях $\alpha > 1$ – осуществляется верхняя релаксация.

Существует и другой способ реализации релаксации на основе приближения функции u_p в $(m+1)$ -ой итерации, которая определяется по двум значениям функции в предыдущей итерации:

$$u_p^{m+1} = \alpha \cdot \bar{u}_p^m + (1 - \alpha) u_p^m, \quad (3.71)$$

где u_p^m – приближение для функции в m -ой итерации; \bar{u}_p^m – значение функции, получаемое из решения уравнений в m -ой итерации.

Сходимость итерационного процесса определяется в этом случае выполнением условия:

$$\frac{\max |\bar{u}_p^m - u_p^m|}{\max |\bar{u}_p^m|} \leq \varepsilon = 10^{-6}. \quad (3.72)$$

3.6. Компьютерная реализация математических моделей в COMSOL Multiphysics

Компьютерную реализацию двухмерной и трехмерной физико-математической модели реакционного синтеза нитрида кремния в среде азота для различных конфигураций опытных изделий осуществляли с использованием комплексной программы COMSOL Multiphysics (в дальнейшем название программы будем сокращенно писать СМ) [88–90]. Для численных расчетов была использована многомодульная программа типа СМ, которая позволила воспроизвести диффузионные процессы массопереноса и физико-химические реакционные процессы, происходящие в пористом кремнии в атмосфере чистого азота и выявить особенности эволюционного синтеза нитрида кремния в изделиях различной конфигурации. Комплексная компьютерная программа СМ описывает физико-химический процесс синтеза нитрида кремния благодаря разработанной авторами физико-математической модели. Математическая модель представляла собой систему из трех дифференциальных уравнений в частных производных. С помощью компьютерной программы СМ были решены поставленные задачи с использованием метода конечных элементов. Программа СМ с легкостью решает различные физические задачи, которые описываются комбинацией различных дифференциальных уравнений в частных производных, благодаря этому воспроизводится комплексный анализ физической модели.

В программе СМ содержится библиотека дифференциальных уравнений с частными производными и различные средства для моделирования и симуляции физических и технических процессов. Она имеет широкие функциональные возможности, в частности: решает задачи, связанные с геометрическими параметрами; программа сама разбивает моделируемое пространство на конечные элементы (треугольники, прямоугольники, тетраэдры, параллелепипеды и др.); не просто воспроизводит процесс физических явлений, но и показывает алгоритм и ход решения; может проводить поэтапный расчет; все вводимые в программу геометрические параметры изделий,

начальные и граничные условия, физические величины, константы и переменные можно пересматривать, уточнять и редактировать. После введения в компьютерную программу СМ геометрических параметров, констант, физико-химических свойств исследуемого материала, граничные и начальные условия и другие дополнительные характеристики, запускается команда на проведение вычислений расчета. После завершения вычислительных расчетов проводится обработка результатов и получается искомое решение задачи в виде одно-, двух- или трехмерных графических построений.

Для численного решения трехмерной задачи необходимо рассчитать производную функцию каждого дифференциального уравнения, входящего в физико-математическую модель, с использованием методов конечных элементов. Метод конечных элементов не один десяток лет известен в математике как способ численного решения задач, которые описываются дифференциальными уравнениями второго порядка в частных производных. Следует отметить, что метод численного решения трехмерных задач с помощью комплексной программы СМ на персональных компьютерах доведен до совершенства, а полученные результаты расчетов достоверны и не вызывают сомнений.

Начиная с октября 2016 года, сотрудники лаборатории «Порошковых материалов» Института физики НАН КР занимаются разработкой компьютерных моделей для изучения процессов твердофазного реакционного спекания кремниевых шликерных изделий в атмосфере азота с использованием СМ, причем модели постоянно совершенствовались, дополнялись и уточнялись. Моделирование на СМ проводилось совместно с сотрудниками кафедры «Физики и микроэлектроники» КРСУ, где читается дисциплина для магистров «Компьютерное моделирование физических процессов».

Привлекательность компьютерного моделирования в СМ заключается в том, что она не требует глубокого знания математической физики и методов конечных элементов. Это обусловлено наличием в СМ встроенных физических явлений, режимов, методов и пакетов для решения линейных и нелинейных, стационарных и нестационарных пространственно-временных задач; задач динамики

газа и жидкости, теплопередачи и теплообмена, физико-химических гетерогенных реакций и др., где коэффициенты задаются в приложениях PDE modeler [88, 89] в виде понятных физических свойств и условий, таких как: теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, объемная мощность и многие другие в зависимости от выбранного физического раздела. Преобразование этих параметров в коэффициенты математических уравнений происходит автоматически. Взаимодействие с программой возможно стандартным способом – через графический интерфейс пользователя (GUI) [89].

Для реализации той или иной разработанной модели сначала определяют размерность модели, систему координат и выбирают нужный физический раздел. Отметим, что в компьютерной программе CM каждому физическому разделу соответствует определенный тип дифференциальных уравнений и условия к ним, а также тип задач (стационарный, нестационарный, в частотной области, с анализом собственных частот и т. п.).

Следующий шаг взаимодействия с программой CM – это ввод заданных исходных данных (параметров) модельной задачи в рассматриваемом окне дисплея (см. рисунок 3.8). Вводим зависимости внешних параметров от времени и физических свойств материалов от температуры, давления, частоты и т. п.

В программе CM также имеется большая библиотека физических свойств твердых, жидких и газообразных веществ от температуры.

На рисунке 3.9 показан график зависимости температурного режима реакционного спекания от времени после ввода и определения режима нагрева изделия.

На рисунке 3.10 показано, как задается конфигурация изделия путем ввода в программу CM геометрических параметров спекаемого изделия.

Далее в следующем окне вводим выражения для переменных с указанием области или границы их действия. Например, переменные в «Variables 1» вычисляются по всему объему изделия (рисунок 3.11).

Settings
Parameters

Name	Expression	Value	Description
atm	101325[Pa]	1.0133E5 Pa	
rg1	1e-6[m]	1E-6 m	
eps	0.3	0.3	
tau	eps ^{-1/3}	1.4938	
delta_H	787.8e3[J/mol]	7.878E5 J/mol	
C_reac	3e7[m/s]/3.5	8.5714E6 m/s	
Ea_reac	1.25*340e3[J/mol]/R_const	51116 K	
as	3*(1-eps)/rg1	2.1E6 1/m	
mol_mass_N2	28e-3[kg/mol]	0.028 kg/mol	
molec_mass_N2	mol_mass_N2/N_A_const	4.6495E-26 kg	
K	1.90	1.9	Множитель при
cv_N2	5/2*R_const/mol_mass_N2	742.36 J/(kg-K)	
cp_N2	7/2*R_const/mol_mass_N2	1039.3 J/(kg-K)	
v_N2	17.9	17.9	sm ³
rho_Si	2330[kg/m ³]	2330 kg/m ³	
lam_Si	95.5[W/(m*K)]	95.5 W/(m-K)	
Cp_mol_Si	20.16[J/(mol*K)]	20.16 J/(mol-K)	
mol_mass_Si	28.086e-3[kg/mol]	0.028086 kg/mol	
cp_Si	Cp_mol_Si/mol_mass_Si	717.8 J/(kg-K)	
C_Si0	rho_Si/mol_mass_Si*(1-eps)	58072 mol/m ³	
n_Si0	C_Si0*N_A_const	3.4972E28 1/m ³	
N_Si0	n_Si0*V5	3.0406E24	
rho_Si3N4	3192[kg/m ³]	3192 kg/m ³	
Cp_mol_Si3N4	93.01[J/(mol*K)]	93.01 J/(mol-K)	
mol_mass_Si3N4	140.28e-3[kg/mol]	0.14028 kg/mol	
cp_Si3N4	Cp_mol_Si3N4/mol_mass_Si3N4	663.03 J/(kg-K)	
rho_0_Si3N4	rho_Si3N4/mol_mass_Si3N4	22754 mol/m ³	
e_Si3N4	0.5	0.5	
sig0	3.18e-10[m]	3.18E-10 m	
eps_LJ	71.4[K]*k_B_const	9.8578E-22 J	
sig_LJ	3.789e-10[m]	3.789E-10 m	
T0	900+273[K]	1173 K	
ub	0.01[m/s]	0.01 m/s	
Rp	2[cm]	0.02 m	
R5	1.5[cm]	0.015 m	
h5	9.8[cm]	0.098 m	
V5	pi*R5a ² *h5a+pi*R5 ² *(h5-h5...	8.6944E-5 m ³	
R5a	2.25[cm]	0.0225 m	
h5a	2[cm]	0.02 m	
R5b	0.75[cm]	0.0075 m	
h5b	8.5[cm]	0.085 m	

Рисунок 3.8 – Окно настройки и ввода параметров в программе Comsol Multiphysics

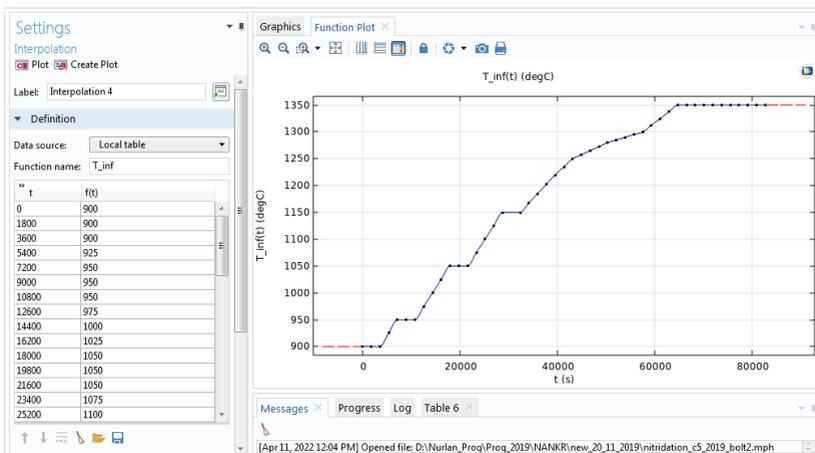


Рисунок 3.9 – Окно ввода режима температурного нагрева от времени реакционного синтеза нитрида кремния (таблица и график)

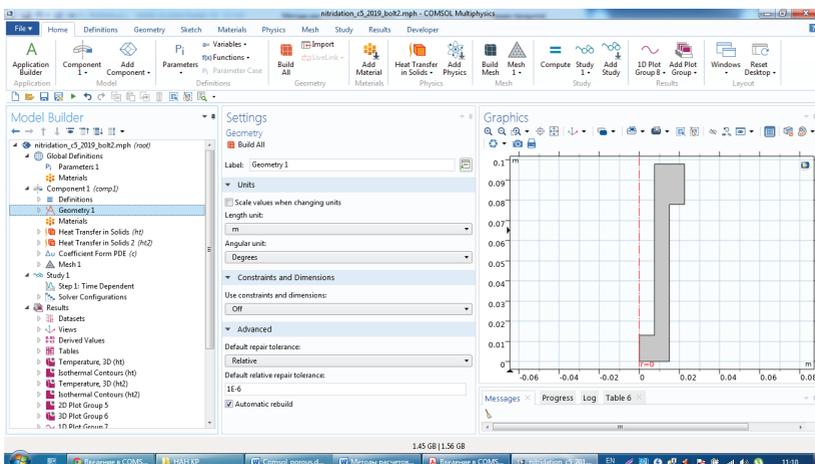


Рисунок 3.10 – Изображение ввода геометрических параметров конфигурации спекаемого изделия

Settings
Variables

Label: Variables 1

Variables

Name	Expression	Unit	Descrip
uu	$0.5 \cdot (u + \text{abs}(u))$		
f1	$1 - uu^3$		
C_N2b	$C_N2a \cdot 1 [\text{mol}/\text{m}^3/\text{K}]$	mol/m^3	
n	$C_N2b \cdot N_A \cdot \text{const}$	$1/\text{m}^3$	
rho_N2	$\text{molec_mass_N2} \cdot n$	kg/m^3	
vm	$\text{sqrt}(8 \cdot R_const \cdot 1/\text{pi}/\text{mol_mass_N2})$	m/s	
rast	$1.24 \cdot n^{-(1/3)}$	m	
E_pr	$-4 \cdot \text{eps_LJ} \cdot (\text{sig_LJ}/\text{rast})^6$	J	
C	$-2 \cdot E_pr / (3 \cdot k_B \cdot \text{const})$	K	
sigT	$\text{sig}^0 \cdot \text{sqrt}(1 + C/T)$	m	
l_sv_prob	$1 / (\text{sqrt}(2) \cdot \text{pi} \cdot \text{sigT}^2 \cdot n)$	m	
mu_N2	$1/3 \cdot \text{rho_N2} \cdot \text{vm} \cdot l_sv_prob$	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	
lam_N2	$K \cdot \text{mu_N2} \cdot \text{cv_N2}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
DK	$\text{pi}/(8 + \text{pi}) \cdot \text{epsp}/(1 - \text{epsp}) \cdot \text{rg} \cdot 1/\text{tau} \cdot \text{sqrt}(8 \cdot R_const \cdot T/\text{pi}/(\text{mol_mass_N2}))$	m^2/s	
press	$C_N2b \cdot R_const \cdot T / 1e5$	J/m^3	дин
Dm	$1e-7 \cdot (T/(1\text{K}))^{1.75} \cdot (2/(\text{mol_mass_N2} \cdot 1e3 [\text{mol}/\text{kg}]))^{0.5} / \text{press} / (2 \cdot \nu \dots)$	m^2/s	
Dt	$1/(1/Dm + 1/DK)$	m^2/s	
De	$\text{epsp}/\text{tau} \cdot Dt$	m^2/s	
kr	$C_react \cdot \exp(-Ea_react/T)$	m/s	
Reac1	$as \cdot kr \cdot C_N2b / C_SiO$	$1/\text{s}$	
Reac	$as \cdot kr \cdot C_N2b \cdot uu^2$	$\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$	
lam_Si3N4	$k_Si3N4(T)$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
lam_s	$(1 - f1) \cdot \text{lam_Si} + f1 \cdot \text{lam_Si3N4}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
lam_r0	$0.690822 \cdot e_Si3N4^2 \cdot \text{rg} \cdot 1 \cdot (T^{1/3}/1e8) \cdot 1 [W/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)]$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
lam_e_r	$(1 - \text{epsp}) / (1/\text{lam_s} + 1/\text{lam_r0}) + \text{epsp} \cdot \text{lam_r0}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
lam_e_C	$1/3 \cdot (\text{epsp} \cdot \text{lam_N2} + (1 - \text{epsp}) \cdot \text{lam_s}) + 2/3 \cdot (\text{epsp}/\text{lam_N2} + (1 - \text{epsp})/\text{la} \dots)$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
lam_e	$\text{lam_e_C} + \text{lam_e_r}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	
cp_s	$(1 - f1) \cdot \text{cp_Si} + f1 \cdot \text{cp_Si3N4}$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	
rho_s	$(1 - f1) \cdot \text{rho_Si} + f1 \cdot \text{rho_Si3N4}$	kg/m^3	
rho_cp	$(1 - \text{epsp}) \cdot \text{rho_s} \cdot \text{cp_s} + \text{epsp} \cdot \text{rho_N2} \cdot \text{cp_N2}$	$\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$	
Reac2	$as \cdot kr \cdot uu^2$	$1/\text{s}$	

Рисунок 3.11 – Ввод в программу CM вариационных переменных по всему объему изделия по «Variables 1»

На рисунке 3.12 показано окно ввода в программу СМ переменных по всей границе исследуемого изделия у поверхности раздела «кремниевое изделие-азот» по «Variables 2».

Далее для программного расчета в интерфейсе физики указываем данные теплофизических свойств и другие имеющиеся коэффициенты в уравнениях, начальные условия, а также задаем типы граничных условий на той или иной границе расчетной области.

Следующий шаг взаимодействия с СМ – ввод параметров и построение сетки. Согласно метода конечных элементов область расчета разбивается на малые геометрические примитивы (треугольники). Совокупность всех треугольников представляет собой сетку для исследуемого объекта, которая в разрезе показана на рисунке 3.13 в виде двумерного разреза вдоль главной оси цилиндрического болта. Видно, что исследуемый объект в виде болта разбит на мельчайшие треугольники.

В зависимости от характера изменения искомой величины, а также формы расчетной области, можно регулировать размеры сетки, причем в разных местах изделия можно выбирать различные по размеру и форме сетки.

Затем в программе СМ открывается меню узла «Study», в котором нужно установить параметры задачи и с помощью команды «Compute» и запустить расчет. После завершения расчета в графическом окне отобразится один или несколько графиков по умолчанию.

Компьютерная программа СМ позволяет рассчитать пространственно-временные зависимости, строить необходимые 1D, 2D и 3D графики. Например, на рисунке 3.14 представлено 3D-изображение исследуемого болта на промежуточной температурной стадии реакционного синтеза нитрида кремния, а на рисунке 3.15 – результат компьютерного вычисления экзотермического выделения тепла в течение времени спекания, в объеме болта, в процессе синтеза нитрида кремния.

Settings

Variables

Label: Variables 2

Name	Expression	Unit	Description
Tb	$T_{\text{inf}}(t)+273$	K	
Pr	$\mu_{\text{N2}} \cdot c_{p, \text{N2}} / \lambda_{\text{N2}}$		
Re	$2 \cdot R_p \cdot \rho_{\text{N2}} \cdot u_b / \mu_{\text{N2}}$		
Nu	$2.0 + 0.6 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Pr}^{1/3}$		
hc	$\text{Nu} \cdot \lambda_{\text{N2}} / (2 \cdot R_p)$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	
hr	$e_{\text{Si3N4}} \cdot \sigma_{\text{const}} \cdot (T^2 + T_b^2) \cdot (T + T_b)$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	
ht1	$hc + hr$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	
Sc	$\mu_{\text{N2}} / \rho_{\text{N2}} \cdot D_e$		
Sh	$2.0 + 0.6 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3}$		
hm	$\text{Sh} / (2 \cdot R_p / D_e)$	m/s	

Рисунок 3.12 – Ввод переменных по всей границе изделия у поверхности изделия «кремниевое изделие-азот»

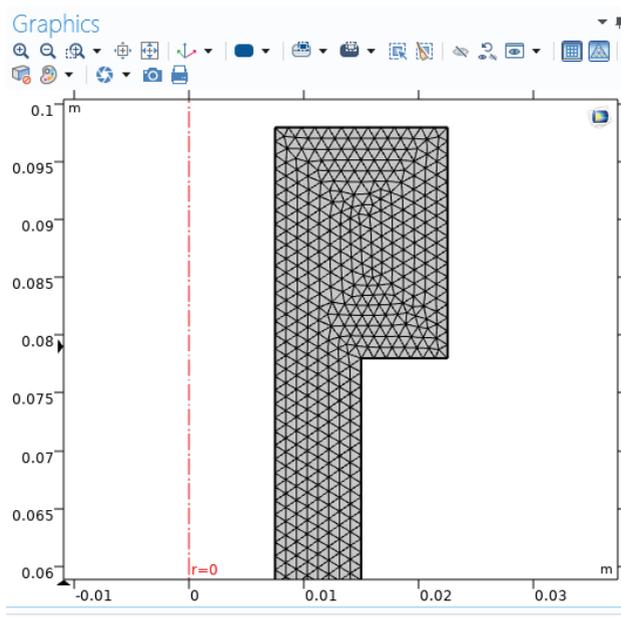


Рисунок 3.13 – Графическое изображение сетки в виде совокупности треугольников для фрагмента цилиндрического болта

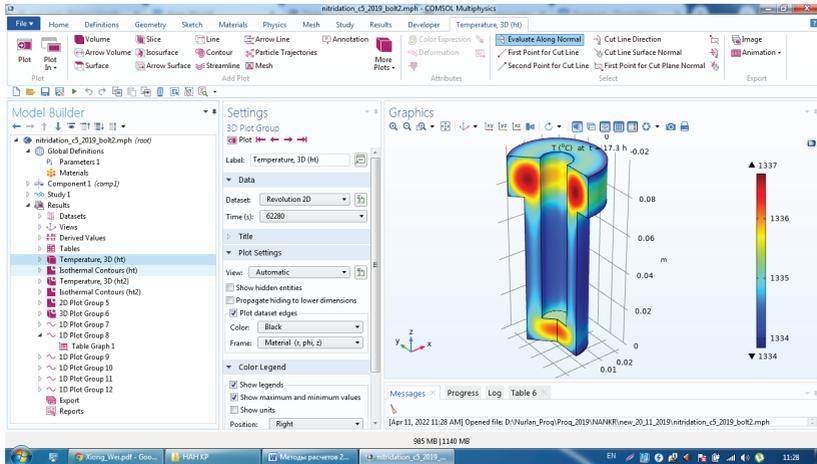


Рисунок 3.14 – Трехмерное изображение на стадии, близкой к завершению реакционного азотирования кремниевого образца в виде болта

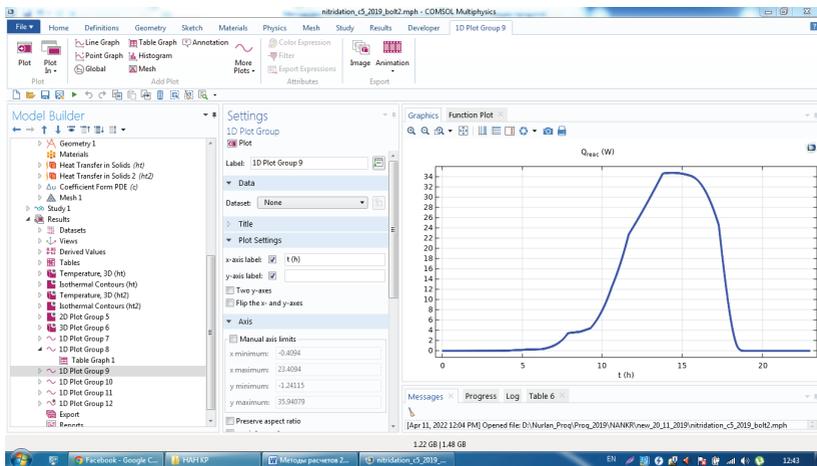


Рисунок 3.15 – Экзотермическое выделение тепла в процессе реакционного синтеза нитрида кремния в объеме болта

На заключительной стадии компьютерных расчетов проводится обработка полученных результатов вычисления и на основе их обсуждения и анализа делаются соответствующие выводы.

Таким образом, компьютерное моделирование с помощью комплексной программы СМ на анализе расчётных данных позволяет существенно сократить дорогостоящие и длительные циклы экспериментов «от проектирования – изготовления – испытания» реакционного нитридкремниевого изделия.

Теоретические расчёты процесса реакционного превращения кремния в нитрид кремния в атмосфере азота с использованием методов компьютерного моделирования весьма целесообразны для разработки оптимальных технологий при получении качественных реакционно-спечённых изделий на основе нитрида кремния. Численные расчеты дают возможность выявить оптимальные режимы реакционного синтеза нитрида кремния в зависимости от форм и размеров толщин стенок изделия.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ

Численные расчеты проведены по данным экспериментов [6, 18, 24] в лаборатории порошковых материалов Института физики НАН КР. В работе [6] представлена разработанная технология получения нитридкремниевой керамики методом реакционного спекания порошков кремния в среде азота с получением нано- и ультраструктурированного керамокомпозиционного нитридкремниевоего материала.

После выпарки пластификатора из шликерных изделий УКМ, их загружают на предметный стол реактора вакуумной печи, после чего откачивают воздух из камеры. Воздух откачивают до тех пор, пока в реакционной камере не установится высокий вакуум $p = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. Достигнув высокого вакуума в реакторе печи, проводят ступенчатый нагрев изделий УКМ с шагом 20 °С до температуры 900 °С с поэтапным удалением остаточного пластификатора из изделий УКМ через газовую фазу.

После поэтапного удаления остаточного пластификатора из шликерного образца в камере устанавливается высокий вакуум ($\sim 10^{-5}$ Па) и проводится определенная температурная выдержка при $T = 900$ °С. Эту выдержку проводят для равномерного распределения температуры в изделии и активному протеканию процессов диффузионной гомогенизации. Затем начинают медленный напуск азота в камеру. Дальнейшее повышение температуры изделия происходит в газовой среде азота. Экспериментальные временные зависимости изменения температуры и давления азота в реакторе, где происходит синтез нитрида кремния, детально описаны в главе I и представлены на рисунках 1.1 и 1.2.

4.1. Аналитическое представление кинетики реакционного спекания шаровидного кремния в среде азота

В работах [6, 16–18, 24, 27, 36], а также коротко в главе I приведены результаты экспериментальных исследований, показаны закономерности реакционного спекания кристаллического кремния в среде азота, изучены пути эволюционного формирования микроструктуры на различных стадиях реакционного спекания порошков кремния в атмосфере азота. Экспериментально доказано, что микроструктура реакционно спечённого нитрида кремния формируется поэтапно. На первом этапе происходит диффузионное формирование насыщенных твёрдых растворов $Si-N$ сначала у поверхностей кремниевых частиц с постепенным диффузионным переходом вглубь к центрам частиц. Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа показали, что микроструктура у сформировавшихся частиц нитрида кремния на различных промежуточных температурно-временных этапах процесса реакционного синтеза, как правило, в центре (в ядре) крупных частиц имеет остаточный не прореагировавший с азотом кремний. В поверхностных слоях этих же реакционно сформировавшихся частиц атомно-массовое содержание кремния Si и азота N в процентном соотношении соответствует пропорции 3:4. Этот факт позволяет сделать вывод, что в поверхностных слоях крупных частиц кремния в результате кристаллохимической реакции с азотом сформировалось новое соединение – нитрид кремния Si_3N_4 как продукт реакции, а в центральной части частицы – кремний ещё не прореагировал с азотом. Рентгенофазовый анализ реакционно-спечённых образцов нитрида кремния также однозначно показывает наличие в их структуре остаточного непрореагировавшего кремния. Также следует отметить, что процесс реакционного спекания кремния с азотом происходит без усадки спрессованного брикета [6, 27].

Реакционное спекание кристаллического кремния шаровидной формы определенных размеров в среде азота в наиболее

общем случае рассматривают как гетерогенный процесс, протекающий в системе реагентов «твёрдое вещество (Si) – газ (N_2)», а в продукте кристаллохимической реакции образуется новое твёрдое кристаллическое вещество (соединение Si_3N_4).

Рассмотрим одиночный объект, представляющий собой полнотелую сферическую частицу кремния. Причём поверхность этой сферической частицы кремния постоянно находится в обтекаемой среде газового потока азота. Для численного расчёта кинетики гетерогенной реакции между кристаллическим кремнием и газом азота использовали кинетическую модель с фронтальным перемещением зоны реакции вглубь частицы кремния [49–51, 55, 66, 68] с учетом наших собственных экспериментальных данных.

Для реализации этой модели реакционного спекания кремния с азотом авторами был сделан ряд предположений: во-первых, в процессе реакционного спекания сферическая частица не изменяет своего первоначального (до реакции) размера; во-вторых, протекающая химическая реакция между реагентами является необратимой; в третьих, реакция происходит с наличием «резкой» границы (фронтом) между слоями прореагировавшего и непрореагировавшего кристаллического кремния, и наконец, в четвёртых, рассматриваемая модель не учитывает зеренную микроструктуру, пористость полнотелой сферической частицы кремния, а рассматривает её как сплошной континуум.

Схематично физическую суть модели можно проиллюстрировать с помощью трёх последовательных стадий, как показано на рисунке 4.1.

Согласно этой модели, кристаллохимическая реакция вначале протекает на внешней поверхности сферической частицы кремния, причём до тех пор, пока внешний слой поверхности кремния полностью химически не превратится в нитрид кремния. При этом во внутренних слоях данной сферической частицы кремния остается непрореагировавший кремний, который ещё в реакцию не вступает, а находится на стадии диффузионного насыщения кристаллической решётки кремния атомами азота. С течением времени, постепенно фронтальная зона химической

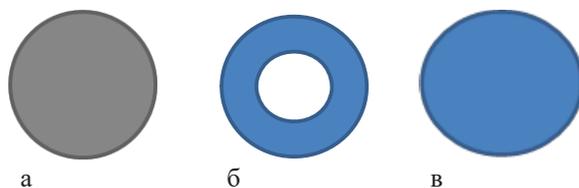


Рисунок 4.1 – Формирование профильного разреза по изменению концентрации химически связанного азота в сферической частице кремния в различные моменты времени реакции по модели: а – кристаллический кремний до реакции; б – промежуточный момент реакции, в котором имеется непрореагировавшее ядро (белого цвета); в – полностью прореагировавшая шаровидная частица кремния с азотом

реакции продвигается внутрь сферической частицы, оставляя за собой твердый продукт реакции и непрореагировавшую центральную часть исходного кристаллического кремния. Другими словами, в некоторый момент времени реакционного спекания, полностью сферическую частицу кремния можно представить в виде частицы с непрореагировавшим ядром кристаллического кремния, которая окружена внешней поверхностной оболочкой прореагировавшего кремния с азотом. Фактически на рисунке 4.1, а–в наглядно показана кинетика изменения концентрации газового реагента (азота) по мере протекания реакции вглубь сферической частицы кремния, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции.

На рисунке 4.2 показана схема гетерогенного реакционного спекания отдельного шаровидного кристаллического кремния с газом-азотом, распространяющимся с течением времени в виде фронтального перемещения зоны реакции с «резко очерченной» границей.

На первой стадии осуществляется «внешний диффузионный» подвод азота (на рисунке 4.2 – газовая N_2 зона 1) к поверхности шаровидной частицы кремния, при этом у самой поверхности кремния концентрация азота беднее по сравнению с ее

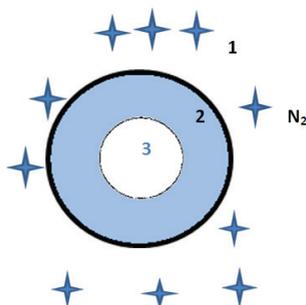


Рисунок 4.2 – Профильный срез в диаметральной плоскости шара, показывающий изменение концентрации азота в результате взаимодействия его с атомами кристаллического кремния с фронтальным перемещением зоны реакции: 1 – приграничный газовый слой с концентрацией азота N_2 ниже, чем в газовом потоке; 2 – реакционно образовавшийся слой нитрида кремния (голубой окраски); 3 – ядро непрореагировавшего кремния сферической частицы (белой окраски)

периферией. На второй стадии атомы азота за счет диффузии проникают в кристаллическую структуру кремния через вакансионные пустоты (рисунок 4.2, зона 2) и продвигаются к ядру сферической частицы кристаллического кремния, т. е. осуществляется «внутренняя диффузия». И наконец, на третьей стадии протекает кристаллохимическая реакция (рисунок 4.2, закрашенная голубая зона 2) между кремнием и азотом вначале на поверхностных слоях шаровидного кремния с последующим перемещением фронтальной зоны реакции к центру ядра, где кремний ещё не прореагировал с азотом (рисунок 4.2, зона 3).

Кристаллохимическую реакцию кремния с азотом можно выразить формулой в обобщённом виде:



где А – реагирующий газ; В – твёрдый реагент; С – новый твёрдый продукт реакции.

Известно [65], что уравнение непрерывности для реагирующего газа с твёрдым веществом записывается в форме дифференциального уравнения:

$$\theta \frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla N_A = -\bar{R}_A, \quad (4.2)$$

где C_A – молярная концентрация газа (А); t – время; N_A – молярный поток газа А; \bar{R}_A – средняя молярная скорость взаимодействия газа (А) с твёрдым веществом (В) в результате химической реакции в единице объема сферической частицы; θ – пористость сферической частицы.

Если скорость перемещения границы фронтальной поверхности реакции во много раз меньше, чем скорость внутренней диффузии азота через эту же поверхность, то такое состояние газа считается квазистационарным. Условием квазистационарного состояния газа является выражение:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0. \quad (4.3)$$

Условие квазистационарности выполняется с достаточно высокой точностью в том случае, если величина отношения молярных плотностей реагирующих веществ (твёрдого вещества и газа) принимает значения порядка 1000 и выше. С учётом этого, уравнение непрерывности для потока газа А, в определенном поверхностном слое сферической частицы твёрдого вещества В, запишется в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0, \quad r_c < r < r_{g0} \quad (4.4)$$

со следующими граничными условиями:

$$r = r_c : \quad D_{As} \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r_c} = k C_{Ac}; \quad (4.5)$$

$$r = r_{g0} : \quad D_{As} \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r_{g0}} = k_{MA} (C_{Ab} - C_{Ac}), \quad (4.6)$$

где r – радиальная координата; r_{g0} – внешний радиус сферической частицы; r_c – радиус «непрореагировавшего ядра»; D_{As} – коэффициент диффузии газа А в слое продукта реакции сферической частицы В; k – константа скорости реакции; k_{MA} – коэффициент массы переноса газовой фазы; C_{Ac} – концентрация газового реагента на поверхности реакции; C_{Ab} – концентрация газового реагента на поверхности продукта реакции; C_{As} – концентрация газового реагента на поверхности сферической частицы.

Решение уравнений (4.2)–(4.6) с соответствующими граничными условиями, позволяет получить следующее выражение:

$$\frac{C_A}{C_{Ab}} = \frac{\left[1 + \frac{D_{As}}{kr_c}\right] \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left[1 + \frac{D_{As}}{kr_c}\right] \frac{1}{r_c} - \left[1 - \frac{D_{As}}{k_{MA}r_{g0}}\right] \frac{1}{r_{g0}}}. \quad (4.7)$$

Если заменить в уравнении (4.4) величину r на r_c , то аналогично можно получить выражение, учитывающее концентрацию газового реагента C_{Ac} на поверхности границы раздела реакции:

$$\frac{C_{Ac}}{C_{Ab}} = \frac{1}{1 + \frac{kr_c^2}{k_{MA}r_{g0}^2} + \frac{kr_c}{D_{As}} \left(1 - \frac{r_c}{r_{g0}}\right)}. \quad (4.8)$$

Из формулы (4.8) можно выразить скорость реакции кремния с азотом на единицу площади R_{Ac} , которая запишется в следующем виде:

$$R_{Ac} = kC_{Ac} = \frac{kC_{Ab}}{1 + \frac{kr_c^2}{k_{MA}r_{g0}^2} + \frac{kr_c}{D_{As}} \left(1 - \frac{r_c}{r_{g0}}\right)}. \quad (4.9)$$

Фронтальное перемещение (движение) зоны поверхности реакции вглубь сферической частицы кремния r_c , будет описываться дифференциальным уравнением:

$$-\frac{a\rho_B}{b} \frac{dr_c}{dt} = kC_{Ac} \quad (4.10)$$

с начальным условием: $t = 0 : r_c = r_{g0}$.

Проинтегрировав дифференциальное уравнение (4.10) с учётом уравнения (4.9), получим соотношение, связывающее время кристаллохимической реакции с превращением кремния в нитрид кремния:

$$t = \frac{a\rho_B r_{g0}}{bC_{Ab}} \left\{ \frac{X}{3k_{MA}} + \frac{r_{g0}}{6D_{As}} \left[1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3} \right] + \frac{1}{k} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right] \right\}, \quad (4.11)$$

где ρ_B – молярная плотность твердого реагента; X – расстояние, показывающее, на какую глубину прореагировал кремний с азотом в направлении к центру (ядру) сферической частицы кремния:

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{r_{g0}} \right)^3. \quad (4.12)$$

Если за время t^* обозначить время, затрачиваемое для полного превращения сферической частицы кремния в нитрид кремния, то это время t^* можно определить из формулы (4.11), подставляя в неё формулу (4.12) при условии, что $r_c = r_{g0}$, тогда окончательно получим выражение:

$$t^* = \frac{a\rho_B r_{g0}}{bC_{Ab}} \left\{ \frac{1}{3k_{MA}} + \frac{r_{g0}}{6D_{As}} + \frac{1}{k} \right\}. \quad (4.13)$$

В выражении (4.13) сумма в фигурных скобках состоит из трёх слагаемых. Первое слагаемое показывает относительное сопротивление переносу массы, второе – учитывает диффузию газа азота через слой кристаллического кремния в процессе реакции, а третье – характеризует скорость химической реакции в общем процессе азотирования кремния.

Таким образом, проведено аналитическое решение дифференциальных уравнений предложенной физико-математической модели в случае реакционного спекания шаровидного изделия. Получены соотношения, которые позволяют проводить аналитические расчеты реакционного превращения кристаллического полнотелого шаровидного кремния в нитрид кремния в атмосфере азота.

4.2. Результаты аналитических расчетов реакционного спекания шаровидной частицы кремния в среде азота

Расчёты диффузионного проникновения азота вглубь (в направлении центра шара) 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 расчёта реакционного синтеза шаровидных частиц порошков кремния в нитрид кремния, были взяты следующие исходные параметры и их величины: радиус кремниевой частицы $R_0 = 5 \div 20$ мкм; давление азота $p = 1$ атм.; температура спекания $T = 1350$ °С; эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{eff} = 6,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Изменение скорости кристаллохимической реакции превращения нитрида кремния бралось в виде экспоненциальной функции в зависимости от температуры

$$k = 2.27 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{114000}{RT}\right) \text{ см/с},$$

согласно данным работ [65–67]. Следует отметить, что проведенные численные расчёты по кинетике азотирования полнотелой сферической частицы кремния проводились по условиям данных

собственных экспериментов и результатам других авторов [6, 27, 43, 63].

Результаты расчетов азотирования шаровидного кремния по формулам (4.11)–(4.13) представлены в виде графиков зависимостей на рисунках 4.3–4.6.

Анализ ряда расчётных кривых азотирования показывает, 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 величина коэффициента эффективной диффузии азота в кристаллический кремний. На рисунке 4.3 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 наблюдаются 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 часа, а для частиц с $R = 10$ мкм – 10 часов, для $R = 15$ мкм – 17 часов, для $R = 20$ мкм – 30 часов.

На рисунке 4.4 приведены результаты расчётов в виде нескольких кинетических кривых зависимостей, показывающих глубину проникновения процесса азотирования в шаровидную частицу кремния ($R = 15$ мкм) от различных температур реакционного спекания.

Видно, что при температурах реакционного спекания 1200–1250 °С 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

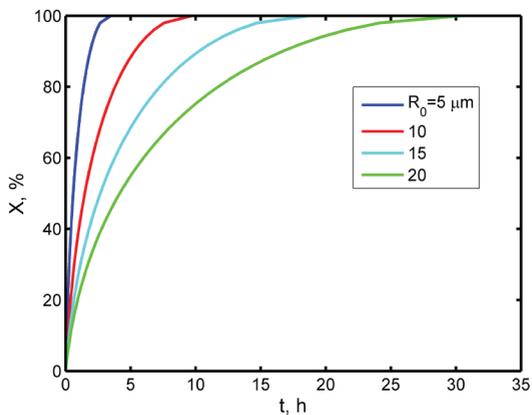


Рисунок 4.3 – Зависимость превращения шаровых частиц Si в нитрид кремния от времени азотирования: синяя кривая – частица с радиусом $R_0 = 5$ мкм; красная – $R_0 = 10$ мкм; бирюзовая – $R_0 = 15$ мкм; зеленая – $R_0 = 20$ мкм

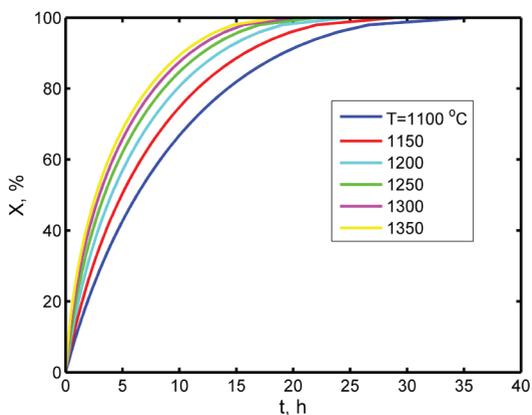


Рисунок 4.4 – Кинетические зависимости превращения кремниевой частицы ($R = 15$ мкм) Si в нитрид кремния в среде азота при различных температурах реакционного спекания: синяя кривая – температура спекания $T = 1100$ °C; красная – $T = 1150$ °C; бирюзовая – $T = 1200$ °C; зелёная – $T = 1250$ °C; розовая – $T = 1300$ °C; желтая – $T = 1350$ °C

реакционном спекании частиц кремния размером $R = 15$ мкм в среде азота наблюдается при температуре синтеза $T = 1350$ °С, причём время полного азотирования для этих размеров частиц составляет 18 часов. При температуре реакционного спекания $T = 1100$ °С, темпы образования нитрида кремния самые низкие, а при времени выдержки 35 часов, завершается процесс полного азотирования частицы, т. е. при температуре $T = 1100$ °С требуется почти в два раза больше времени для полного азотирования частицы кремния, чем при температуре спекания $T = 1350$ °С (рисунок 4.4).

Анализ кинетических кривых зависимостей азотирования шаровидной частицы кремния от давления азота (рисунок 4.5) показывает следующее: во-первых, при увеличении давления азота от 0,8 до 1,2 атм. требуемое время для полного азотирования частицы кремния, соответственно, составляет от 15 до 24 часов. Во-вторых, темпы возрастания азотирования вглубь частицы кремния до его ядра, заметно быстрее осуществляется при давлении $P = 1,2$ атм., чем при давлении азота, равном $P = 0,8$ атм.

На рисунке 4.6 приведены расчётные кривые превращения кремниевой частицы (для $R_0 = 15$ мкм) в нитрид кремния при трёх различных значениях эффективного коэффициента диффузии.

Видно, что вариация коэффициента диффузии атомов азота в кристаллический кремний от $D_{eff} = 10^{-10}$ м²/с и до $D_{eff} = 10^{-12}$ м²/с показывает, что уменьшение коэффициента диффузии на два порядка приводит к уменьшению в $10 \div 13$ раз темпов превращения кремния в нитрид кремния вглубь частицы по времени спекания. Для полного превращения частицы кремния в нитрид кремния при коэффициенте диффузии, равном $D_{eff} = 10^{-10}$ м²/с, требуется 6–8 часов, а при коэффициенте $D_{eff} = 10^{-12}$ м²/с – свыше 80 часов.

Итак, результаты 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 шаровидной частицы кремния остается непрореагированный

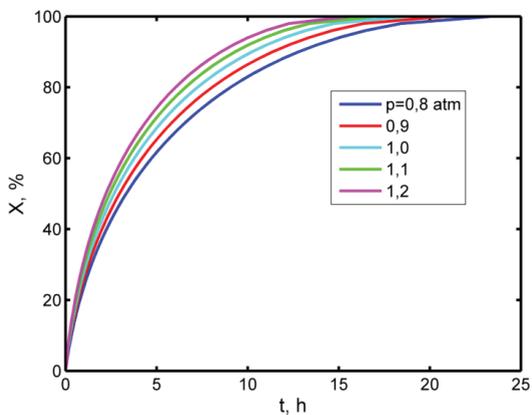


Рисунок 4.5 – Кинетические зависимости азотирования кремниевой частицы по глубине полнотелой сферической частицы кремния от изменения давления газовой среды (азота): синяя кривая – соответствует $p = 0,8$ атм.; красная – $p = 0,9$; бирюзовая – $p = 1,0$; зеленая – $p = 1,1$; розовая – $p = 1,2$

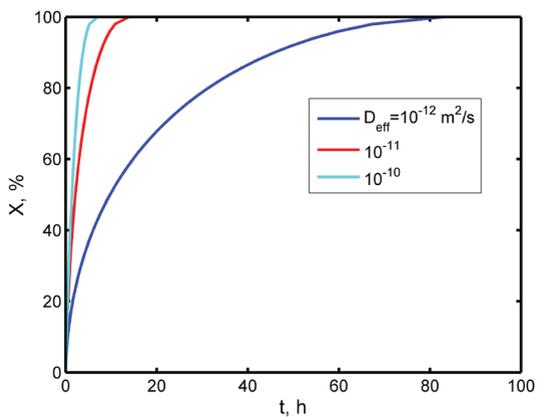


Рисунок 4.6 – Зависимость превращения Si в нитрид кремния от времени азотирования при различных значениях эффективного коэффициента диффузии: бирюзовая кривая соответствует $D_{eff} = 10^{-10}$ м²/с; красная – $D_{eff} = 10^{-11}$ м²/с; синяя – $D_{eff} = 10^{-12}$ м²/с

остаточный кремний, который находится на стадии диффузионного насыщения кристаллической решётки кремния атомами азота. В течение определённого времени фронтальная зона химической реакции постепенно продвигается вовнутрь сферической частицы кремния, оставляя за собой нитрид кремния, а впереди в непрореагировавшую центральную часть исходного кристаллического кремния. Численные расчёты хорошо согласуются с экспериментальными данными реакционного синтеза. В дальнейшем, для улучшения расчётных результатов и их более полного согласования с экспериментальными данными, следует провести уточнение физико-математической модели, которая учитывала бы особенности морфологии кремниевых частиц, структуры и пористости спекаемого порошкового тела.

Таким образом, 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 шаровидного кремния в газовой среде азота. На основе анализа расчетных 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 °С по сравнению с 1200 °С темпы роста реакционного формирования нитрида кремния вглубь кремниевой частицы при взаимодействии последнего с азотом возрастает почти в два раза;
- с увеличением размеров (радиусом 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.

4.3. Реакционное спекание пористых кремниевых порошковых изделий в среде азота с учетом диффузии Кнудсена

Математическая модель нагрева и реакционного спекания кремния в среде азота (2.29)–(2.31) для изделий шаровидной формы была реализована на компьютере с помощью программного пакета MATLAB методом контрольных объемов.

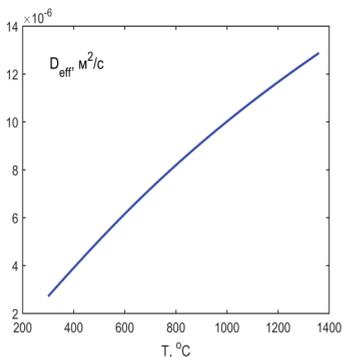
Для проведения численных расчетов были заданы значения исходных параметров реакционного синтеза (температуры спекания, давления азота, радиусы частиц кремния, размеры порошкового изделия), взятые из собственных экспериментов [6, 18, 27]. В таблице 4.1 в виде восьми вариаций приведены значения R_p – радиуса сферического порошкового тела и значения r_g – радиуса частицы кремния.

Результаты численных расчетов по реакционному азотированию шаровидных порошковых образцов кремния в атмосфере азота для заданных вариаций исходных параметров R_p , r_g , T_0 , T_b и P_b (см. таблицу 4.1) представлены в виде ряда эволюционных кривых зависимостей, показанных на рисунках 4.7–4.10.

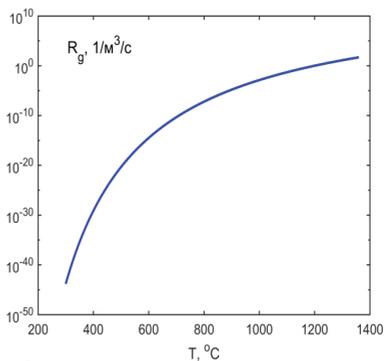
На рисунке 4.7 приведены зависимости изменения коэффициента диффузии (кривая а) и скорости реакции \dot{R}_g (кривая б) от

Таблица 4.1 – Вариации параметров, используемые в численных расчетах реакционного спекания кремния в среде азота

Вариант	R_p , мм	r_g , мкм	T_0 , °C	T_b , °C	P_b , атм.
1	20	1	1300	1300	1
2	20	1	1200	1200	1
3	20	1	1300	1300	2
4	20	1	500	1300	1
5	20	0,5	1300	1300	1
6	20	0,2	1300	1300	1
7	10	1	1300	1300	1
8	20	1	900	$T_b(t)$	$P_b(t)$

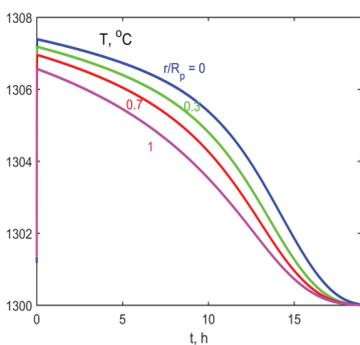


а

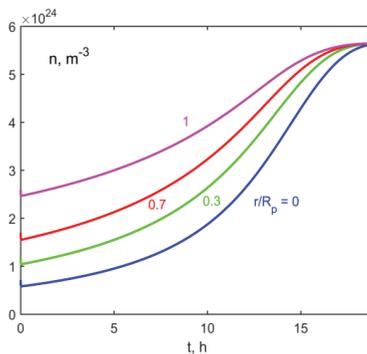


б

Рисунок 4.7 – Зависимости коэффициента диффузии D_{eff} (а) и скорости реакции \dot{R}_g (б) от температуры спекания для параметров синтеза по варианту 1 (см. таблицу 4.1)



а



б

Рисунок 4.8 – Кинетические зависимости температуры (а) и концентрации молекул азота (б) в различных точках кремниевого изделия, определяемая как отношение r/R_p (по варианту 1), где в отношении r/R_p , R_p – радиус сферического порошкового тела, r – радиальная координата

температуры реакционного спекания для выбранных параметров по варианту 1 согласно данным таблицы 4.1. На рисунке 4.7, *a* видно, что эффективный коэффициент диффузии D_{eff} с ростом температуры спекания возрастает практически монотонно и прямолинейно с незначительным отклонением, причем при температуре $T = 1300$ °С эффективный коэффициент диффузии составляет $D_{eff} = 12,5$ м²/с. Несколько иначе обстоит дело со скоростью превращения кремния в нитрид кремния в зависимости от температуры спекания. Анализ кривой значений скорости (см. рисунок 4.7. *б*) синтеза нитрида кремния от температуры спекания, показывает, что процесс превращения кремния в нитрид кремния при температурах спекания менее $T = 900$ °С ничтожно малы и синтез практически не наблюдается. На рисунке 4.7. *б* видно, что с ростом температуры спекания расчётная кривая изменения темпа скорости азотирования кремния с реакционным формированием нитрида кремния медленно монотонно возрастает. Например, при температурах спекания $T = 1200$ °С и $T = 1250$ °С скорости \dot{R}_g превращения кремния в нитрид кремния соответственно равны: $\dot{R}_g = 0,7 \div 0,9$ (м³/с)⁻¹ и $\dot{R}_g = 1 \div 1,1$ (м³/с)⁻¹.

На рисунке 4.8, *a* приведен ряд относительных расчётных кривых изменения температуры в различных точках объёма шаровидного кремниевого тела, определяемых отношением r/R_p . Заметим, что при температуре синтеза 1300 °С с выдержкой в течение 20 часов, во всех точках объёма шаровидного тела температура устанавливается одинаковой. При временных выдержках менее 20 часов температура шаровидного тела кремния в разных точках объёма шара заметно отличаются, как показано на рисунке 4.8, *a*. Например, в зависимости от времени температурной выдержки в центре и на поверхности шара температуры отличаются на величину $\Delta T = 0,1 \div 1,7$ °С. В центральной части тела температура ниже на ΔT , чем на поверхности спекаемого тела.

На рисунке 4.8, *б* приведен ряд кривых изменения концентрации молекул азота в различных точках объёма шаровидного кремниевого тела в зависимости от времени выдержки при температуре реакционного спекания $T = 1300$ °С. Анализ кривых показывает,

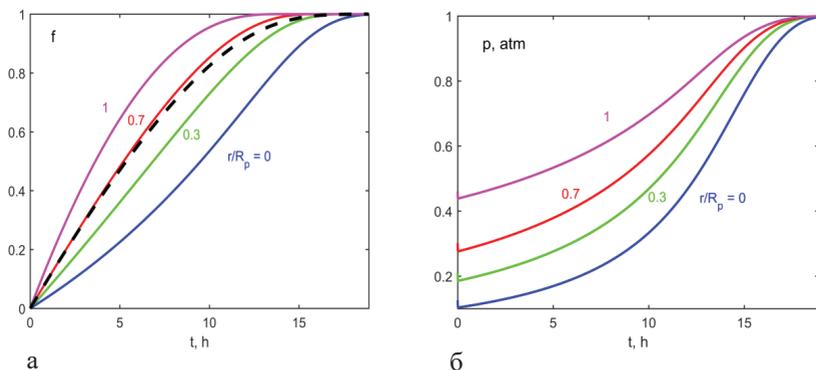


Рисунок 4.9 – Кинетика изменения объемной доли нитрида кремния (а) и изменение давления азота (б) в различных точках шаровидного изделия (по варианту 1) (пунктирная кривая – доля нитрида кремния по всему объему изделия)

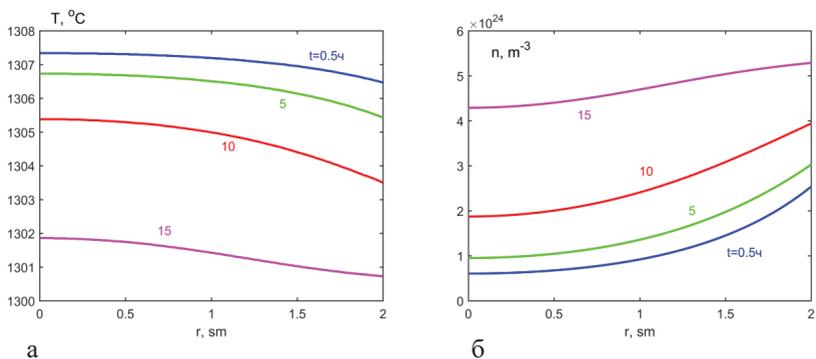


Рисунок 4.10 – Радиальные распределения температуры (а) и концентрации молекул азота в изделии (б) в различные моменты времени спекания

что концентрация азота в начальный момент температурной выдержки на поверхности шаровидного кремния приблизительно в два раза выше, чем в центральной части кремниевого тела.

По мере увеличения выдержки реакционного спекания, это разница в концентрации азота монотонно уменьшается и при выдержке 20 часов концентрация азота, как на поверхности, так и центре шаровидного тела становится одинаковой, что свидетельствует о полном реагировании азота с кремнием с формированием новой фазы нитрида кремния. Эти численные расчёты хорошо коррелируются с экспериментальными данными.

На рисунке 4.9, а приведены расчётные кривые, показывающие изменение объёмной доли нитрида кремния от времени выдержки при температуре реакционного спекания 1300 °С в различных точках от центра до поверхности шаровидного тела кремния.

Анализ серии расчётных кривых позволяет утверждать, что первоначально реакционный синтез нитрида кремния начинается протекать в поверхностных слоях шаровидного тела кремния с последующим поэтапным проникновением синтеза нитрида кремния в центральную часть шаровидного тела.

Расчеты показывают, что доля образования нитрида кремния при температуре спекания 1300 °С увеличивается с возрастанием времени выдержки с постепенным монотонным переходом в более глубокие внутренние слои в направлении к центру шаровидного тела, и в самую последнюю очередь нитрид кремния формируется в центре шаровидного кремния. На рисунках 4.10, 4.11 соответственно представлены расчетные кривые реакционного спекания сферического изделия кремния согласно варианту 1 (см. таблицу 4.1).

Благодаря кнудсеновской диффузии в начальные моменты времени спекания происходит заметное увеличение концентрации молекул азота по всему сечению изделия (рисунки 4.11, 4.12), что объясняется наличием открытой пористости в виде сообщающихся сосудов. Затем наблюдается резкое уменьшение концентрации азота за счет реакции прямого азотирования. Поскольку реакция экзотермическая и процесс синтеза протекает с дополнительным выделением тепла, вследствие чего температура

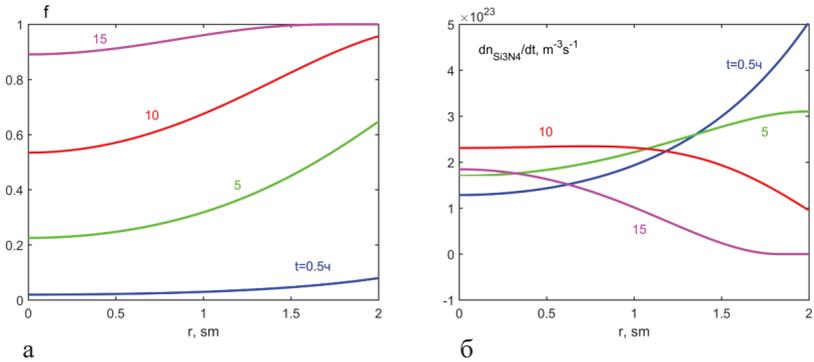


Рисунок 4.11 – Радиальные распределения объемной доли (а) и скорости изменения концентрации атомов нитрида кремния в изделии (б) в различные моменты времени спекания (по варианту 1)

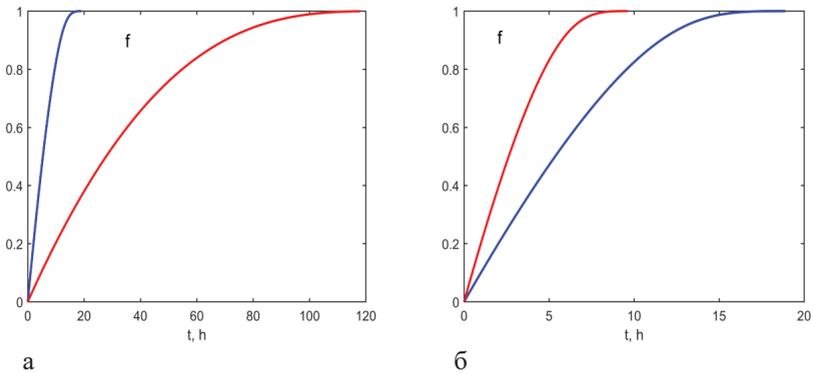


Рисунок 4.12 – Эволюция доли нитрида кремния по всему объему изделия: а – при температурах спекания: 1300 °С (синяя кривая) и 1200 °С (красная кривая), (варианты 1 и 2); б – при давлениях азота: 1 атм. (синяя кривая) и 2 атм. (красная кривая), (варианты 1 и 3)

спекаемого изделия повышается на 6–8 градусов выше, чем температура окружающего газа.

Далее концентрация молекул азота начинает увеличиваться, так как скорость ее увеличения за счет диффузии становится больше, чем скорость ее уменьшения за счет реакции азотирования. А температура изделия начинает падать за счет теплообмена между нагретым изделием и окружающим газом. Такая тенденция продолжается вплоть до завершения процесса реакционного спекания изделия с формированием нитрида кремния.

Интенсивное кристаллохимическое превращение кремния в нитрид кремния в атмосфере азота происходит вначале на периферии, а затем в приосевых областях. За все время азотирования максимум температуры и минимум концентрации молекул азота наблюдается на оси изделия. Давление максимально на поверхностных слоях изделия, минимально – на оси. К моменту завершения спекания давление выравнивается по всему сечению изделия. Время полного азотирования пористого кремниевого изделия составляет ~19 ч.

На рисунке 4.12 видно, что температура сильно влияет на скорость реакционного спекания кремния. Например, понижение температуры в реакционной камере до 1200 °С приводит к уменьшению скорости и, соответственно, увеличению времени азотирования кремния почти в шесть раз.

При данной температуре спекания увеличение давления азота в реакционной камере в два раза приводило к сокращению времени азотирования кремния почти в два раза (см. рисунок 4.14).

Размеры дисперсных частиц порошков кремния также оказывают существенное влияние на азотирование пористого изделия (см. рисунок 4.13, *а*). Это, по-видимому, связано с изменением коэффициента кнудсеновской диффузии при данной пористости изделия.

На рисунке 4.13, *б* показано влияние радиуса сферического кремниевого изделия на реакционный синтез нитрида кремния в среде азота.

Проведен расчет реакционного спекания сферического изделия по условиям эксперимента [6, 18] (вариант 8). Результаты расчетов показаны на рисунках 4.14–4.18.

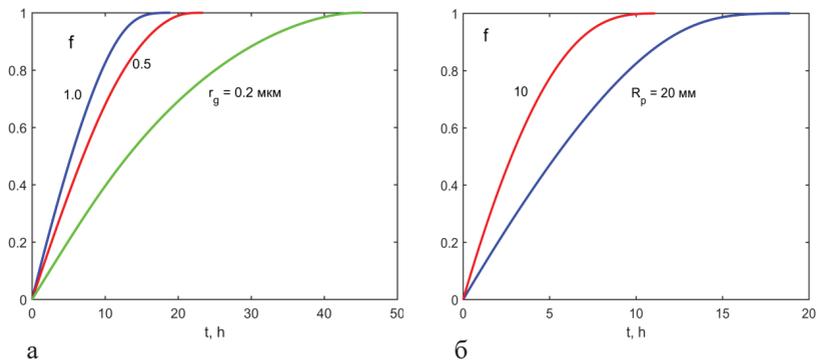


Рисунок 4.13 – Зависимость изменения доли нитрида кремния по всему объему изделия: а – при различных размерах зёрен (варианты 1, 5 и 6); б – при различных размерах изделия (варианты 1 и 7)

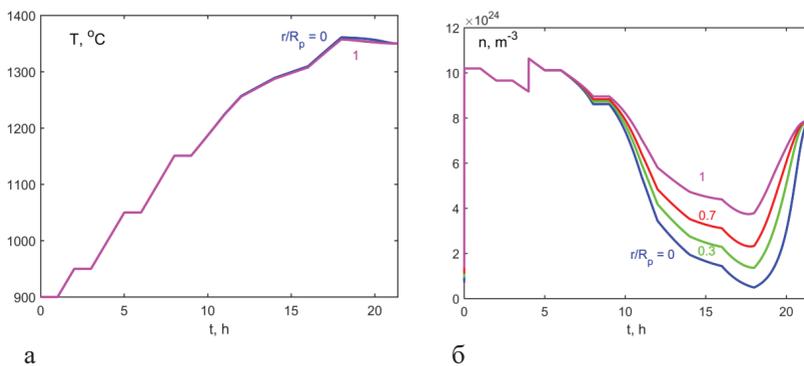


Рисунок 4.14 – Эволюция температуры (а) и концентрации молекул азота (б) в разных точках изделия (вариант 8)

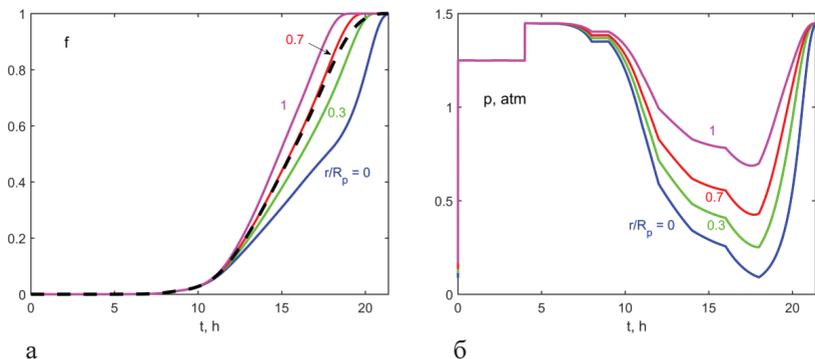


Рисунок 4.15 – Эволюция объемной доли нитрида кремния (а) и давления азота (б) в разных точках изделия (вариант 8) (пунктирная кривая – доля нитрида кремния по всему объему изделия)

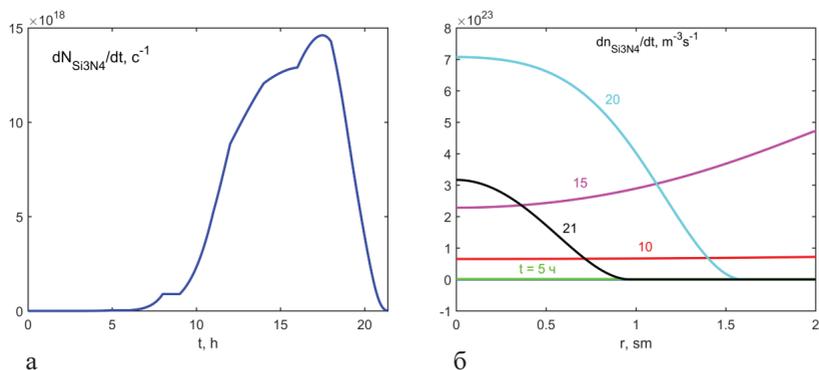
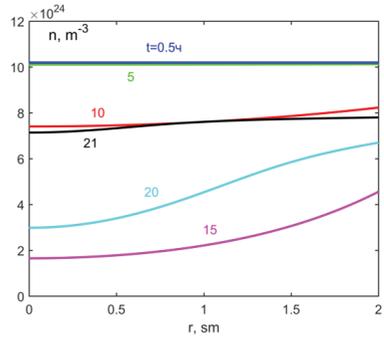
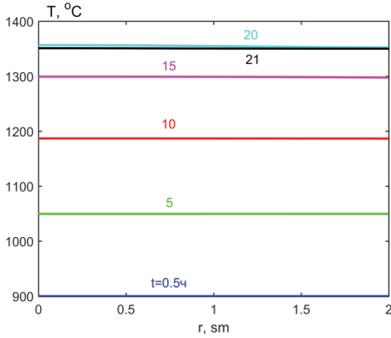


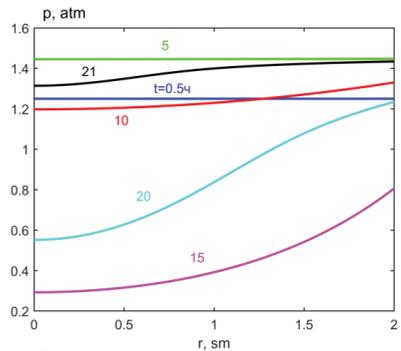
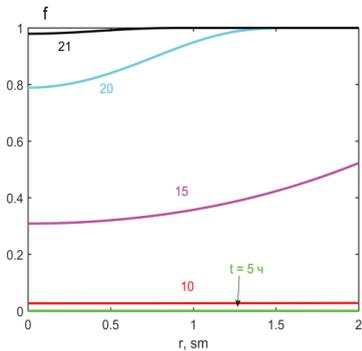
Рисунок 4.16 – Эволюция изменения скоростей: а – возрастание числа молекул азота, вступающих в реакцию (вариант 8); б – радиальные распределения скорости изменения концентрации атомов нитрида кремния в изделии в различные моменты времени спекания (вариант 8)



а

б

Рисунок 4.17 – Радиальные распределения температуры (а) и концентрации молекул азота(б) в изделии в различные моменты времени спекания (вариант 8)



а

б

Рисунок 4.18 – Радиальные распределения объемной доли нитрида кремния (а) и давления азота (б) в изделии в различные моменты времени спекания (вариант 8)

В данном эксперименте температура и давление азота в печи менялись по технологическому режиму согласно рисунку 1.1, *а*, *б* (см. главу I). Благодаря процессу диффузии, относительно быстрое возрастание давления азота в печи (от 1,25 до 1,5 атм. в момент $t \sim 4$ ч) приводит к быстрому увеличению концентрации азота по всему сечению изделия.

За счет большой теплопроводности материала наблюдается почти равномерный нагрев изделия в процессе азотирования (рисунки 4.14, *а*; 4.17, *а*). Азотирование вначале происходит интенсивно на периферии, где давление азота больше, а потом во внутренних областях (рисунки 4.15, *а*; 4.16, *б*; 4.18, *а*).

Уменьшение концентрации азота (и следовательно, давления), наблюдаемое во время спекания (рисунки 4.14, *б*; 4.15, *б*; 4.17, *б*), происходит за счет вступления его в реакцию с атомами кремния с образованием нитрида кремния, а также из-за того, что процесс диффузии атомов азота в кремний не мгновенный, а протекает с определенной скоростью и своевременно не успевает поставлять молекулы азота во внутренние области изделия.

Скорость реакции азотирования изделия достигает своего максимума через ~ 18 ч после начала спекания (рисунок 4.16, *а*). Это происходит благодаря достижению температуры изделия близко к значению, оптимальному для протекания реакции прямого азотирования. В эти моменты спекания концентрация азота по всему объему изделия проходит через минимумы (рисунки 4.15, *б*; 4.17, *б*; 4.18, *б*).

Важно отметить, что сопоставительный анализ результатов численного расчета с собственными экспериментальными данными по времени азотирования изделия показывает их хорошее согласие.

Таким образом, в заключении подчеркнем, что:

- увеличение давления азота в реакционной камере в два раза приводило к сокращению времени азотирования кремния почти в два раза;
- уменьшение размера зерен приводит к увеличению времени азотирования, что связано с уменьшением коэффициента кнудсеновской диффузии;

- показано влияние радиуса сферического изделия на скорость его азотирования.

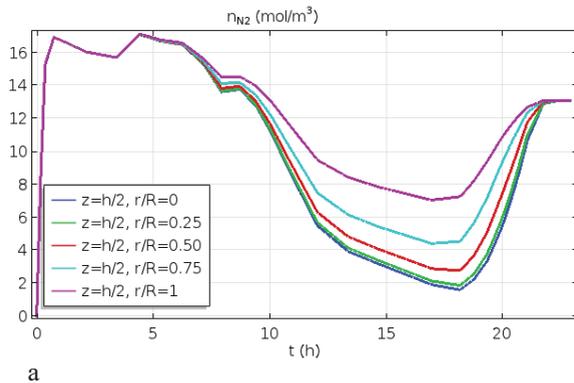
4.4. Реакционное спекание цилиндрического пористого образца

Компьютерная реализация нестационарной модели реакционного спекания пористого кремниевого изделия цилиндрической формы в среде азота осуществлялась вычислением в цилиндрической системе координат путем решения системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных методом конечных элементов [50, 83, 89, 90]. Численный расчет процесса реакционного синтеза нитрида кремния проводили в цилиндрической системе координат для шликерного образца кремния, находящегося в электропечи с атмосферой азота, имеющий цилиндрическую форму с радиусом $R = 2,15$ см и высотой $h = 4,5$ см.

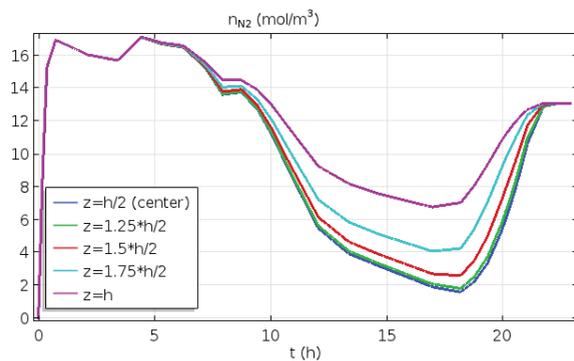
В процессе реакционного синтеза нитрида кремния температура и давление азота в камере электропечи рассматриваются как внешние управляющие параметры. Для численных расчётов временной закон изменения температуры реакционного спекания и задаваемое давление азота в камере печи были взяты из собственных экспериментов, согласно рисунку 1.1 *а, б*, приведенному в главе 1, а также взятых из работ [27]. Отметим, что в начальный момент времени выдержки при рабочей температуре реакционного спекания $T = 1350$ °С в камеру вакуумной электропечи напускается азот и давление поддерживается постоянным $p = 1,5$ атм. в процессе реакционного спекания.

Известно, что в процессе азотирования кремниевого изделия протекают процессы диффузии атомов азота в кристаллический кремний, приводящие к снижению давления азота в камере, но в эксперименте не допускается понижения давления в камере ниже значения $p = 1,25$ атм. В этот момент напускается азот в камеру и давление доводится до первоначального значения $p = 1,5$ атм.

В результате протекания диффузии атомов азота в кристаллический кремний (в течение 4-х часовой выдержки при постоянной



а



б

Рисунок 4.19 – Эволюция молярной концентрации молекул азота в цилиндре ($R = 0,215$ см, $h = 4,5$ см) в разных точках радиальной (а) и аксиальной осей (б)

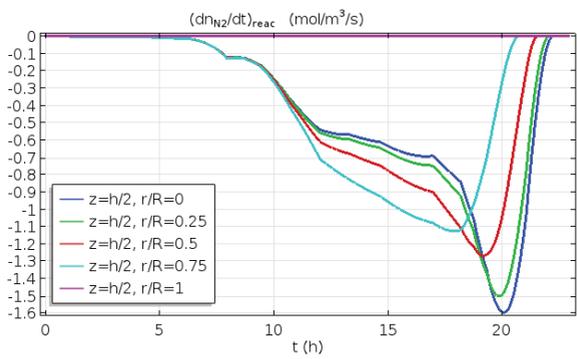
температуре спекания 1350 °С), можно заметить, что в цилиндрическом кремниевом образце возрастает концентрация молекул азота (см. рисунок 4.19), причем по всему объему кремниевого изделия. Расчетные кинетические кривые азотирования (рисунок 4.19) показывают, что в интервале выдержек от 7 до 24 часов при рабочей температуре реакционного спекания 1350 °С в направлении от боковой поверхности цилиндра к её главной оси, наблюдается «расхождение» в азотировании. Это объясняется тем, что у поверхности образца азотирование начинается раньше и протекает чуть быстрее, чем в центральных областях у оси цилиндра. И только после выдержки 24 часов, процесс азотирования заканчивается по всему объему цилиндрического образца, а концентрация азота выравнивается, т. е. величина молярной концентрации между осевым центром и поверхностью цилиндрического образца становится одинаковой.

На рисунке 4.20 показаны кинетические кривые численных расчетов изменения молярной концентрации атомов азота в радиальной плоскости, находящихся в центре кремниевого цилиндрического образца, причем в заданных точках от боковой поверхности цилиндра к центру оси образца.

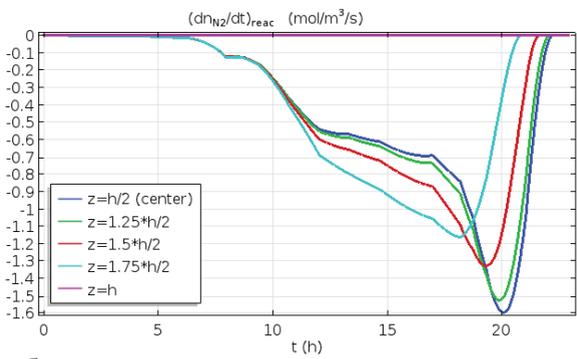
Численные расчеты показывают, что (по мере увеличения нагрева образцов в электропечи), согласно режиму, показанному на рисунке 1.1, а (глава I), при температуре ~1100 °С и при более высоких температурах начинается интенсивный процесс диффузионного проникновения азота в кристаллическую решётку кремния, причем такое диффузионное азотирование преимущественно начинается в поверхностных областях цилиндра с последующим переходом вглубь объёма изделия.

На рисунке 4.21 показана монотонная кинетическая кривая относительного уменьшения процентного содержания исходного количества кремния в цилиндре по отношению к атомам кремния, вступивших в реакционный синтез. Видно, что при выдержке 24 часа кремний во всем объеме вступает в кристаллохимическую реакцию с азотом, образуя нитрид кремния.

Таким образом, процесс реакционного азотирования (когда кремний вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид



а



б

Рисунок 4.20 – Эволюция скорости реакции азотирования в цилиндрическом образце ($R = 0,215$ см, $h = 4,5$ см) в различных точках радиальной (а) и аксиальной осей (б)

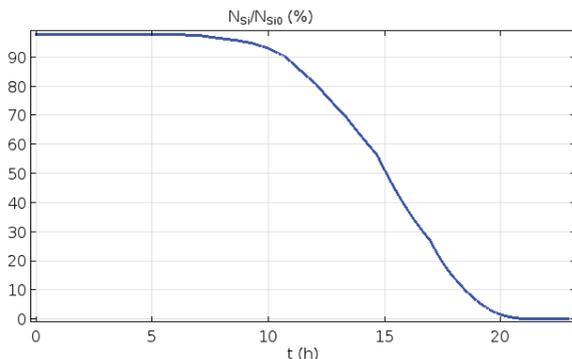
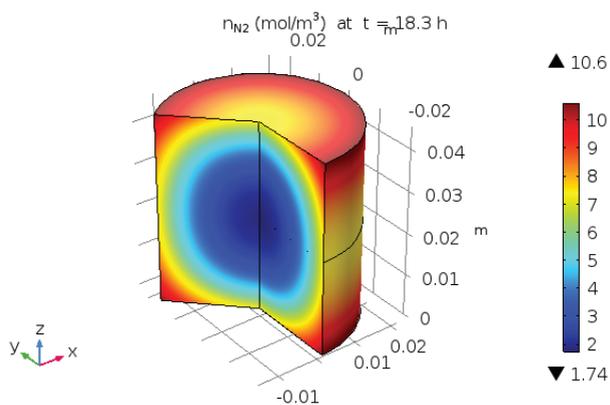


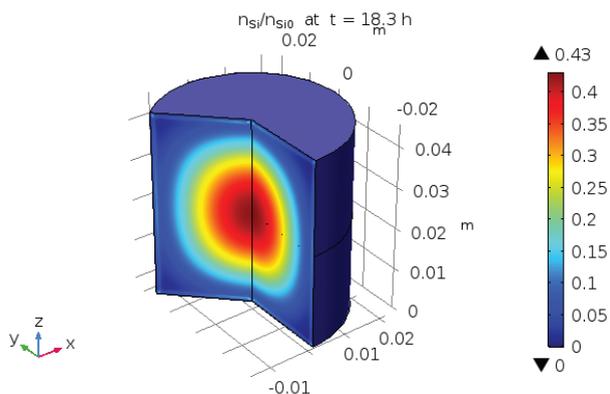
Рисунок 4.21 – Относительное изменение общего количества атомов кремния в процентах, непрореагировавших с азотом в кремниевом образце

кремния – Si_3N_4) сопровождается уменьшением концентрации молекул азота по всему объему изделия. Анализ кривых численных расчетов можно позволяет утверждать, что молекулы атомов азота начинают диффундировать первоначально у поверхностей кремниевого изделия с постепенной их транспортировкой по кристаллической решетке во внутренние области к центру оси цилиндрического изделия.

Результаты модельных расчетов показывают, что фронт интенсивного азотирования передвигается с приповерхностных слоев изделия во внутренние области изделия, причем с монотонным уменьшением концентрации непрореагировавших атомов кремния. Фронтальная область интенсивного азотирования монотонно смещается во внутренние области изделия. Наглядно процесс синтеза в цветном изображении в объемном разрезе цилиндра приведен на рисунке 4.22, *a*, *б*, где представлены пространственные перераспределения молярной концентрации атомов азота и кремния в цилиндрическом образце в процессе реакционного спекания при температуре $T = 1350$ °C в момент выдержки $t = 18,3$ часа. Отметим, что в момент времени $t = 18,3$ часа в центре цилиндра синтез нитрида кремния еще окончательно не завершен. Для полного завершения синтеза нитрида кремния по



а



б

Рисунок 4.22 – Пространственное перераспределение молярной концентрации атомов азота (а) и кремния (б) в момент времени 18,3 ч после начала реакционного спекания, показанный в виде разреза до оси цилиндра: а – концентрационное перераспределение атомов азота в объеме изделия от поверхности до центра цилиндра; б – концентрационное перераспределение атомов кремния

всему объему цилиндрического изделия необходимо продолжать реакционное спекание в течение семи часов при температуре спекания $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ с постоянным давлением азота $1,5\text{ атм}$.

На рисунке 4.22 видно, как изменяется температура реакционного синтеза по всему объему кремниевого образца от поверхности до центра цилиндра. Разница в температуре между поверхностью и центральной частью для данных размеров цилиндрического образца в процессе реакционного азотирования составляет порядка $\sim 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рисунки 4.22, 4.23).

Скорость реакционного азотирования увеличивается и достигает наибольших значений во внутренних областях изделия. Это обусловлено тем, что реакция экзотермическая, т. е. процесс реакционно-кристаллического превращения кремния сопровождается выделением дополнительного тепла внутри изделия. В связи с этим, температура во внутренних центральных частях цилиндра по отношению к приповерхностным частям изделия поднимается выше приблизительно на $\sim 9\div 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отметим, что концентрация азота в любой заданной точке внутри кремниевого изделия определяется двумя процессами, а именно процессом реакционного азотирования и диффузионным переносом атомов азота в кристаллический кремний с поверхностных областей во

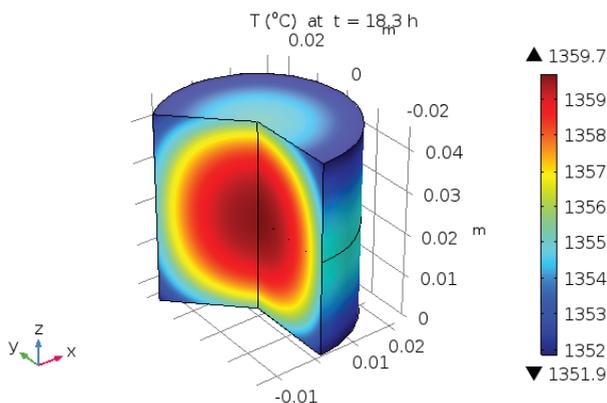


Рисунок 4.23 – Пространственное распределение температуры в изделии в момент времени $t = 18,3\text{ ч}$ после начала спекания

внутренние области цилиндрического изделия. В момент равенства скоростей этих двух процессов концентрация азота достигает своего минимального значения. В промежутках времени, где температура азота в печи поддерживается постоянной (см. рисунок 1.1 в главе 1), выдержки в соответствующих интервалах времени $t = [2\div 3]$ ч, $[5\div 6]$ ч, $[8\div 9]$ ч), скорость реакционного азотирования очень низкая, практически нулевая. Это связывается с недостаточным диффузионным насыщением атомами азота кристаллической решетки кремния, обусловленное циклическим понижением давления азота до $p = 1,25$ атм. в камере печи, которая через определенный промежуток времени опять доводится до давления $p = 1,5$ атм. Несмотря на это, концентрация азота монотонно увеличивается по всему сечению изделия из-за преобладания процесса диффузионного массопереноса азота в кристаллический кремний над реакционным азотированием. Концентрация кремния по всему сечению цилиндрического изделия убывает монотонно.

Из-за высокой теплопроводности нитрида кремния распределение температуры по всему сечению образца является практически однородным (рисунки 4.23, 4.24), и процесс реакционного азотирования ограничивается только диффузионным перемещением атомов азота в кристаллический кремний.

Если удлинить исходный размер цилиндрического изделия приблизительно в 4,44 раза, т. е. увеличить высоту цилиндра до $h = 20$ см при том же значении радиуса $R = 2,15$ см, то его удельная поверхность уменьшится на 25 %. Это будет означать, что в соответствующей пропорции уменьшится и интенсивность потока диффундирующих атомов азота в кремний при тех же значениях давления азота в камере электропечи.

В результате увеличения геометрических параметров изделия наблюдаются соответственные изменения в диффузионном процессе азотирования у поверхности кремниевого образца, а в дальнейшем и проникновение атомов азота вглубь изделия. В целом, такие изменения приводят к увеличению времени азотирования на два часа по сравнению с первоначальными размерами цилиндрического образца $h = 4,5$ см.

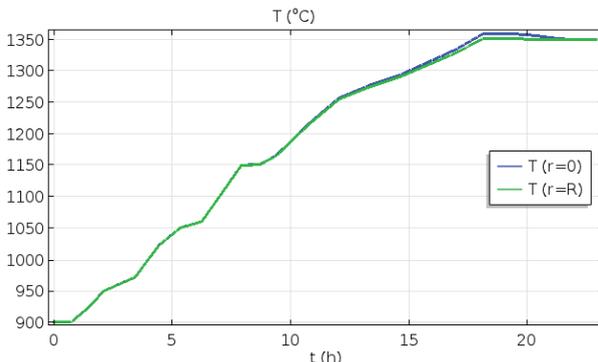
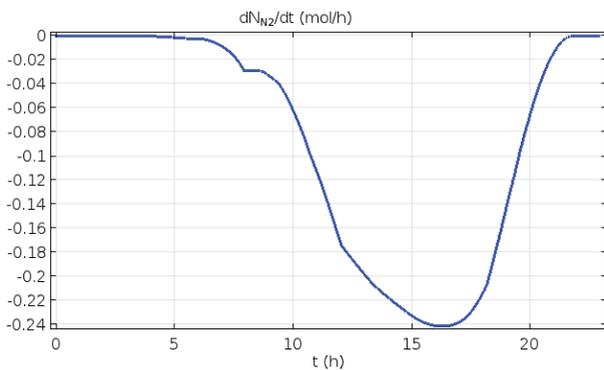


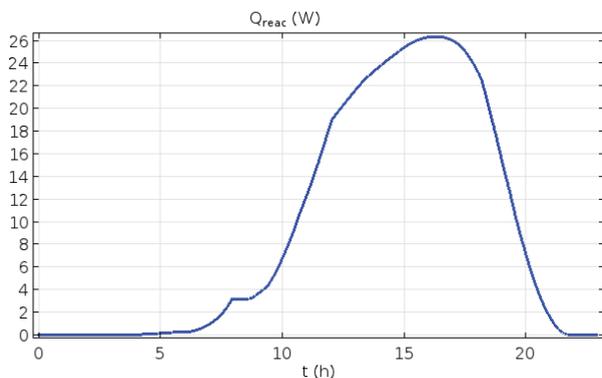
Рисунок 4.24 – Эволюция температуры на поверхности (зеленная кривая) и на оси (синяя кривая) цилиндрического изделия: максимальный перепад температуры (~ 9 °C) наблюдается в момент времени $t = 18,3$ ч

На рисунке 4.26 четко прослеживается максимальная мощность выделения тепла, возникающая за счет экзотермической реакции формирования нитрида кремния. Выделенное тепло в процессе экзотермической реакции нитрида кремния приводит к повышению температуры в образце и в момент времени 18,3 ч перепад температуры составляет ~ 9 °C (см. рисунки 4.23, 4.24).

Расчетные кривые (рисунок 4.26) наглядно показывают, как уменьшается относительное содержание непрореагировавших атомов кремния с азотом в цилиндрическом образце по радиальному (а) и аксиальному (б) направлениям в заданных точках цилиндра. На рисунке 4.27 приведены микрофотографии после реакционного формирования микроструктуры нитрида кремния, формирующиеся в процессе реакционного синтеза кристаллов кремния в атмосфере азота при температуре спекания 1350 °C при различных увеличениях. Видно, что в результате кристаллохимического синтеза образуются ультрадисперсные нитевидные кристаллы нитрида кремния при температуре спекания 1350 °C в течение 24 ч. Следует отметить, что в микроструктуре (см. рисунок 4.27, б, в) имеются также включения в виде оксидных примесей – светлые сферические частицы – оксидные легкоплавкие включения.

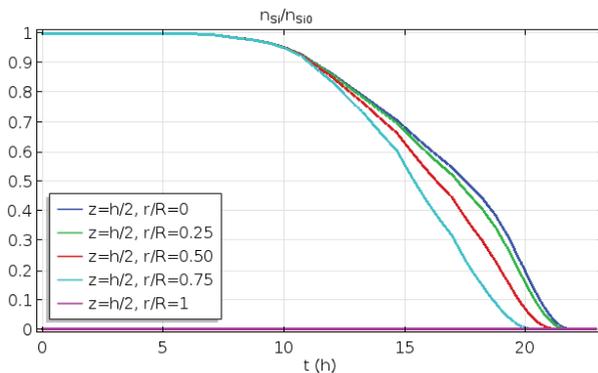


а

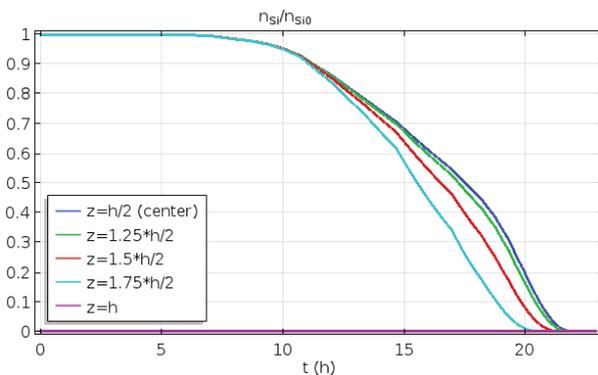


б

Рисунок 4.25 – Временные зависимости скорости реакции азотирования кремния (а) и мощности тепловыделения (б) при реакционном спекании



а



б

Рисунок 4.26 – Эволюция относительной концентрации атомов кремния в цилиндре ($R = 0,215$ см, $h = 4,5$ см) в разных точках радиальной (а) и аксиальной осей (б)

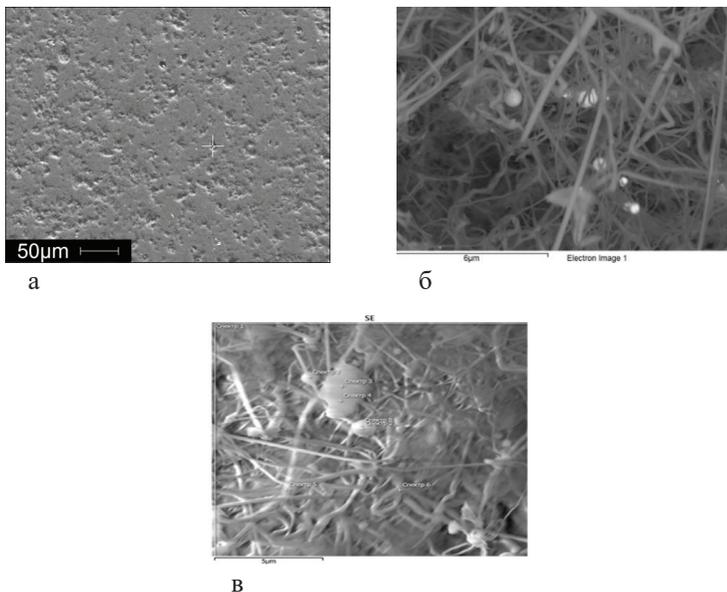


Рисунок 4.27 – Микроструктура реакционно-спекенного нитрида кремния при $T = 1320\text{ }^{\circ}\text{C} - 24\text{ ч}$: *a* – поверхность образца, округлые точки темного контраста – микропоры; *б* – излом, изображение в области поверхности пор образца; *в* – излом в области плотного тела зерна нитрида кремния

Таким образом, численный анализ процесса реакционного спекания кремния в атмосфере азота для цилиндрического образца с использованием двухмерной нестационарной физико-математической модели в цилиндрических координатах позволил охватить процесс реакционного синтеза во всем объеме цилиндрического изделия кремния. Численные расчеты синтеза нитрида кремния при температуре спекания $T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C} - 24\text{ ч}$ и давлении азота $P = 1,5\text{ атм.}$ удовлетворительно согласуются с результатами собственных экспериментов по реакционному спеканию спрессованных пористых изделий кремния в среде азота. Расчеты показывают, что данный температурный режим реакционного

спекания является оптимальным, при котором осуществляется полное кристаллохимическое реагирование кремния с азотом по всему объёму изделия.

Анализ результатов численных расчетов показал, что кристаллохимическая реакция в процессе азотирования происходит интенсивно сначала в приповерхностных областях изделия с последующим фронтальным переходом реакции во внутренние области изделия, что обусловлено затрудненным диффузионным переносом атомов азота в частицы кремния через микропоры.

Также важно отметить, что интенсивное (массовое) реакционное образование нитрида кремния в пористом кремниевом изделии начинается и при более низких температурах 1230–1250 °С и протекает с достаточно высокой скоростью. А при температуре 1230 °С реакционный синтез нитрида кремния протекает лавинообразно, что объясняется дополнительным выделением тепла в объёме изделия благодаря процессу экзотермической реакции азотирования кремния. Максимальный перепад температуры в объеме кремниевого образца между центром и поверхностью изделия не превышает ~9 °С.

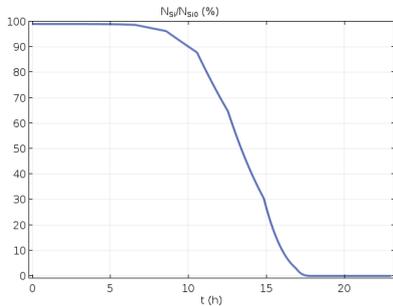
4.5. Численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для тонкостенных изделий

Рассмотрим результаты численных расчетов для тонкостенных кремниевых изделий конкретной конфигурации, применяемых на практике: трубка – чехол для термопар; стакан в форме усеченного конуса – для плавки драгметаллов и аффинажа золота; тигель, предназначенный для выращивания монокристаллов кремния. Численные расчеты позволили выявить особенности перераспределения температуры и относительного изменения концентрации атомов кремния и азота в различных местах тонкостенного изделия как результат реакционного синтеза нитрида кремния.

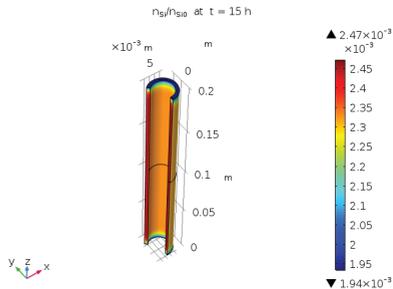
В работах [18, 25–27, 41] экспериментально с помощью рентгеноструктурных и микроскопических исследований было

установлено, что микроструктура реакционно спечённого нитрида кремния формируется в несколько стадий. На первой стадии ионы атомов азота, под действием движущих сил диффузии, проникают в кристаллическую решетку кремния, образуя насыщенные твёрдые растворы $Si-N$. Прямые методы исследования формирования микроструктуры реакционно-спеченного нитрида кремния позволили сделать следующие предположения: во-первых, первоначально твердые растворы $Si-N$ образуются на поверхности кремниевой частицы с постепенным диффузионным переходом вглубь к центру частицы. С помощью локального микрорентгеноспектрального анализа было показано, что микроструктура у сформировавшихся частиц нитрида кремния на различных этапах (момента времени) процесса реакционного синтеза, как правило, в ядре крупных частиц остается не прореагировавшей с азотом кремний; во-вторых, в поверхностных областях кремниевого образца, где относительная концентрация атомов азота по отношению к кремнию достигала соответственно 3:4, то считалось, что реакция с образованием нитрида кремния полностью завершилась. Также экспериментально установлено, что сам процесс реакционного спекания кремния с азотом сопровождается без усадки исходного спрессованного брикета.

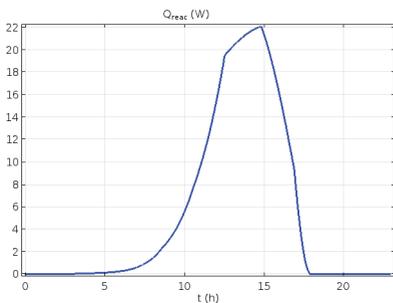
На рисунке 4.28 представлены результаты расчетов реакционного синтеза нитрида кремния для тонкостенной цилиндрической трубки толщиной 3 мм, которая используется в качестве чехла термопар. Численный анализ показал, что в момент времени реакционного спекания $t = 15,4$ часа количество непрореагировавшего кремния с азотом составляет около 28 % по объему кремниевого изделия. На рисунке 4.28, в видно, что в результате кристаллохимической реакции кремния с азотом выделяется дополнительное количество теплоты Q , причем в момент времени спекания $t = 15,4$ часа наблюдается максимальное выделение этого тепла благодаря экзотермической реакции синтеза нитрида кремния. Несмотря на лавинообразное выделение скрытой теплоты реакции (кривая 1 на рисунке 4.28, в), имеется максимум выделенной теплоты: $Q = 4,4112 \cdot 10^5$ Дж в момент времени 14,7 ч.



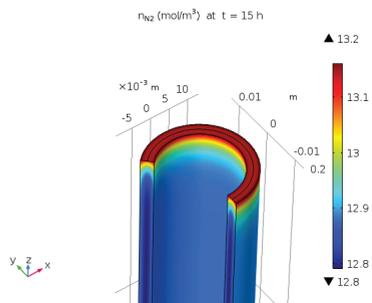
а



б



в



г

Рисунок 4.28 – Кинетика образования нитрида кремния в цилиндрической тонкостенной трубке с размерами $R_1 = 1$ см, $R_2 = 1,3$ см, $h = 20$ см при температуре реакционного спекания 1280 °С в момент времени $15,4$ ч выдержки: а – общее количество непрореагировавших атомов кремния с атомами азота в данный момент выдержки; б – пространственное перераспределение температуры по объему трубки и относительная концентрация непрореагировавших атомов кремния; в – количество выделившегося тепла $Q = 4,4112 \cdot 10^5$ Дж в процессе реакционного синтеза нитрида кремния; г – пространственное распределение температуры и относительная концентрация атомов азота в объеме трубки

Расчеты показывают, что выделенное тепло и температура в процессе синтеза по всему объему тонкостенной цилиндрической трубки распределено практически равномерно, за исключением торцевых частей поверхности трубки, где температура на ~ 1 °C выше, чем в объеме изделия.

Очевидно что равномерность распределения температуры в тонкостенном изделии следует связывать с двумя факторами: во-первых, очень высокой теплоотдачей нитрида кремния, во-вторых, некоторая доля выделенной теплоты одновременно во фронте реакции идет и на диффузионные процессы проникновения азота в кристаллический кремний с последующим образованием новых кристаллов нитрида кремния на новых участках, где еще имеется непрореагировавший кремний с азотом. На расчетной кривой (рисунок 4.28, *a*) видно, что при рабочей температуре спекания 1280 °C, начиная с выдержки 5 ч и до 17,5 часов, количество непрореагировавшего кремния лавинообразно уменьшается. В рассматриваемом диапазоне временной выдержки при температуре спекания 1280 °C расчетные кривые очень хорошо согласуются с собственными экспериментальными данными [6, 27], а при более высоких выдержках (т. е. в интервале времени 17,5÷24 ч), кремний постепенно вступает в реакцию с азотом, и к концу температурной выдержки практически полностью превращается в нитрид кремния по всему объему трубки.

На рисунке 4.29 приведены расчетные результаты реакционного синтеза нитрида кремния для изделия, представляющего собой конусовидный усеченный стакан, который применяется в металлургии при плавке драгметаллов, а также для аффинажа золота. Толщина и высота стенок конусовидного стакана соответственно составляет: $\Delta R_{1,2} = 0,35$ см, $h = 22$ см. Несмотря на то, что толщина стенок усеченного конусовидного стакана чуть больше, чем у цилиндрической трубки, результаты пространственного распределения температуры по всему объему конусовидного стакана имеют практически аналогичное перераспределение температуры, как и у цилиндрической трубки.

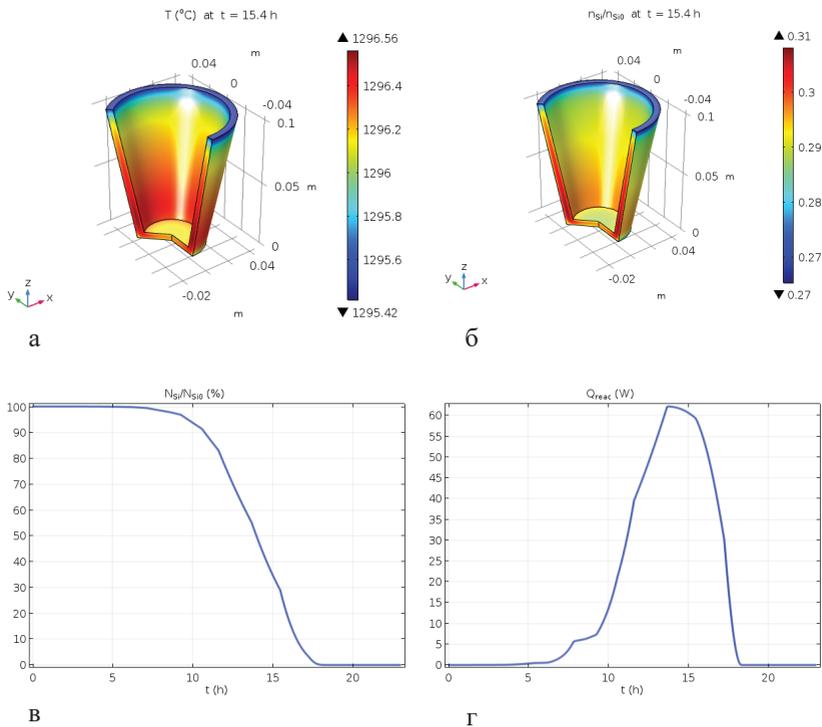


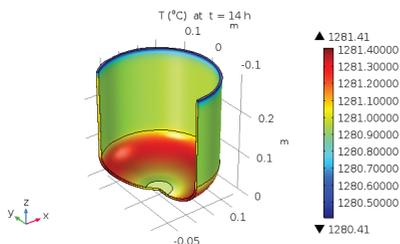
Рисунок 4.29 – Численные расчеты реакционного образования нитрида кремния в тигле конусной усеченной формы с размерами: $\Delta R_{1,2} = 0,35 \text{ см}$, $h = 22 \text{ см}$ при температуре реакционного спекания $1290 \text{ }^\circ\text{C}$ в момент времени 15,4 ч выдержки: а – пространственное распределение температуры в изделии; б – относительная концентрация непрореагировавших атомов кремния в момент времени 15,4 ч после начала спекания; в – временная зависимость общего количества непрореагировавших атомов кремния; г – количество выделившегося тепла $Q = 1.3352 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ при реакционном синтезе нитрида кремния

Например, температура у верхней поверхности стакана выше приблизительно на один градус по сравнению с областями внутри стенок изделия. А температура между отдельными частями стакана отличается менее чем на полградуса Цельсия. Если сравнить температуру между областями верхней поверхности, дна стакана и боковой поверхностью стакана, то перепад температуры наблюдается менее чем на 0,2 градуса.

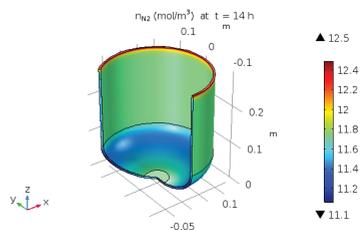
На рисунке 4.30 представлены результаты численных расчетов для массивного тонкостенного тигля, который используется для выращивания монокристаллов кремния цилиндрической конфигурации по известному методу Чохральского. Видно, что для массивного тигля общая картина распределения температуры в объеме тела тигля аналогична конусовидному стакану. Азотирование кремниевого тигля протекает равномерно по всему телу тигля с незначительной разницей концентрационного содержания атомов азота у верхней кромки по отношению к боковым стенкам и дну тигля, причем это отличие небольшое и составляет $n(N) = 1,4 \text{ мол/м}^3$. При температуре $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ азотирование кремниевого тигля в момент времени $t = 14 \text{ ч}$ достигает чуть более 50 % по объему, это означает что половина кремния, преимущественно находящегося в центральных внутренних частях стенок тигля, еще не вступила в реакцию с азотом и окончательно не сформировались кристаллы нитрида кремния. Для осуществления полного реакционного азотирования по всему телу массивного тигля видимо необходимо незначительно поднять температуру спекания до требуемых величин, и увеличить время выдержки.

Максимальное значение выделенной скрытой теплоты реакции для рассматриваемого тигля составляет: $Q = 1.4267 \cdot 10^7 \text{ Дж}$ при экзотермической реакции нитрида кремния, причем приходится на момент времени $t = 13,6 \text{ ч}$.

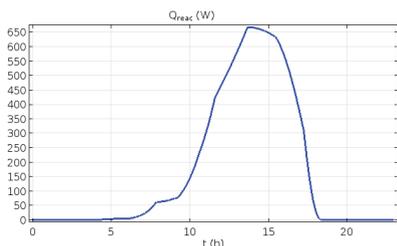
Расчеты показывают, что при выделении скрытой теплоты в результате экзотермической реакции нитрида кремния, температура на всех частях тигля заметно не изменяется, кроме дна и верхней кромки тигля. Это следует связывать с тем, что определенная доля выделенной теплоты расходуется на образование



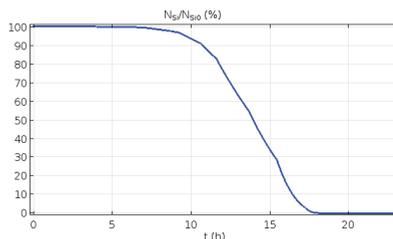
а



б



в



г

Рисунок 4.30 – Кинетика образования нитрида кремния в массивном тигле в процессе реакционного спекания кремния в среде азота при температуре 1280 °С в момент выдержки 14 ч, внешний диаметр тигля 27,2 см, толщина стенок 0,65 см, высота тигля 42 см: а – перераспределение температуры в объеме и поверхности тигля; б – относительное содержание концентрации азота в объеме тигля; в – количество тепла $Q = 1.4267 \cdot 10^7$ Дж, выделившегося в процессе реакционного синтеза нитрида кремния; г – временные зависимости общего количества непрореагировавших атомов кремния

новых кристаллов нитрида кремния в области фронта реакции с продвижением реакции с поверхности вглубь тигля, а оставшаяся часть тепла уходит в рабочее пространство электропечи из-за высокой теплопроводности нитрида кремния.

Таким образом, численный метод расчета синтеза нитрида кремния путем диффузионного азотирования для различных тонкостенных изделий толщиной от 0,3 до 0,6 см или $d = 0,5 \pm 0,2$ см показывает в первом приближении сходимость результатов с небольшим отличием относительного содержания остаточного кремния не вступивших в реакцию с азотом с течением времени.

С увеличением массы и объема изделий кинетика реакционного образования нитрида кремния при одинаковых начальных условиях температурного режима реакционного спекания и давления газа приводит к увеличению времени выдержки до окончательного формирования нитрида кремния.

Численные расчеты позволили выявить кинетическую закономерность образования нитрида кремния в процессе реакционного синтеза для кремниевых, пористых, тонкостенных изделий различных конфигурационных форм в атмосфере азота. Были определены максимальные значения выделившегося экзотермического тепла: для тонкостенной цилиндрической трубки выделенное тепло составило: $Q = 4,4112 \cdot 10^5$ Дж в момент времени выдержки $t = 14,8$ ч; для конусовидного стакана – $Q = 1,3352 \cdot 10^6$ при $t = 13,6$ ч, а для массивного тигля – $Q = 1,4267 \cdot 10^7$ Дж при $t = 13,4$ ч.

Численные расчёты, проведенные для трех разновидностей тонкостенных изделий различной конфигурации с толщиной стенок, равной $d = 0,5 \pm 0,2$ см, а также характер кривых реакционного азотирования кремния в атмосфере азота имеют схожесть в эволюции относительного концентрационного содержания непрореагировавшего кремния при одинаковых начальных внешних условиях (давления азота, скорости нагрева), но отличаются друг от друга лишь крутизной наклона кривой реакционного азотирования. Расчетные результаты хорошо согласуются

с экспериментальными данными. Численные расчеты позволяют существенно сократить число дорогостоящих экспериментов по выработке оптимальных технологических режимов реакционно-го спекания для обеспечения наилучшего синтеза и эксплуатационных свойств в производстве промышленных нитридокремниевых изделий.

4.6. Численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для толстостенных изделий

В данном разделе рассмотрены результаты вычислений методом численных расчетов для толстостенных изделий: плоского диска, предназначенного для рабочего столика вакуумной высокотемпературной печи; болтов различной конфигурации, применяемых для крепления экранной защиты высокотемпературных печей. Исследована кинетика перераспределения температуры и относительного изменения концентрации атомов кремния и азота в процессе реакционного синтеза в массивном кремниевом диске, а также проведена оценка выделенной теплоты в процессе экзотермической реакции нитрида кремния.

Массивный диск. На рисунке 4.31 приведены результаты численных расчетов реакционного синтеза нитрида кремния для массивного диска цилиндрической формы диаметром 10 см и высотой 1 см, при температуре реакционного спекания 1280 °С в момент времени 17,75 ч.

В приповерхностных областях кромки цилиндрического диска (на рисунке 4.31, *a* – сине-фиолетового цвета), где достигается относительная концентрация атомов кремния по отношению к атомам азота в пропорции 3:4 означает, что синтез завершен с образованием нитрида кремния. Кристаллохимический синтез кремния с азотом представляет собой гетерогенный реакционный процесс [7, 11], протекающий между кристаллическим кремнием и диффундирующими атомами азота в кристаллическую решетку кремния. В итоге в продукте реакции образуется новое кристаллическое соединение в виде нитрида кремния.

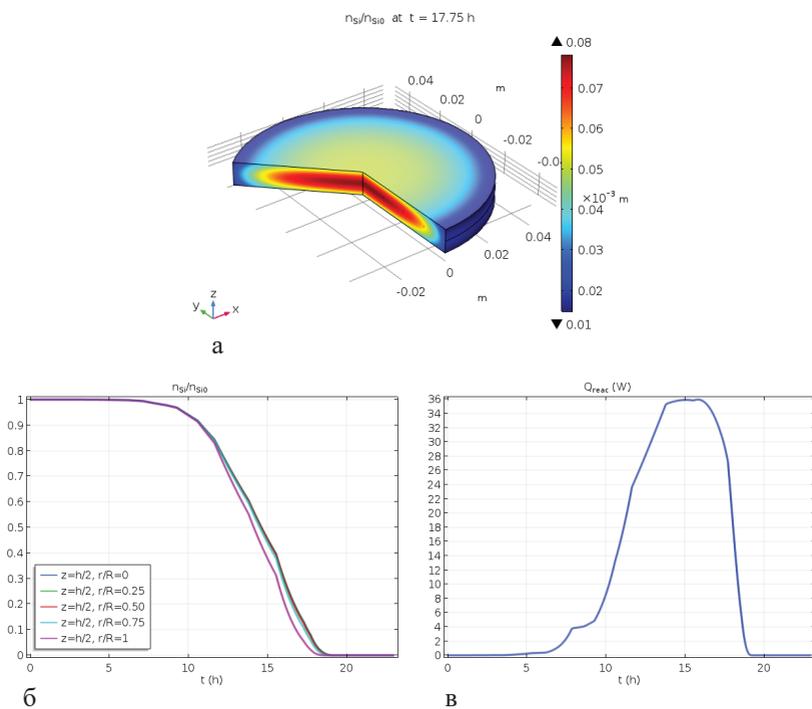


Рисунок 4.31 – Образование нитрида кремния в диске цилиндрической формы с размерами $D = 10$ см, $h = 1$ см, при температуре реакционного спекания 1320 °С в момент времени $17,75$ ч выдержки после начала спекания: а – пространственное перераспределение температуры в дисковом изделии в процессе спекания; б – временные зависимости изменения относительной концентрации атомов кремния в процессе синтеза; в – зависимость количества тепла, выделившегося в процессе реакционного синтеза нитрида кремния в цилиндрическом диске

На рисунке 4.31, *а* видно, что в момент времени реакционного спекания $t = 17,75$ ч в центральной части диска в ракурсе объемного разреза имеется еще непрореагировавший кремний с азотом (красный цвет), где его относительное содержание составляет около 10 %. На рисунке 4.31, *б* показаны серии кривых зависимостей, показывающих изменение относительного содержания кремния, вступившего в реакцию с азотом в определенных радиальных точках, находящихся на различном расстоянии от центра главной оси диска. Видно, что по мере радиального приближения к центру диска, относительное количество непрореагировавшего кремния увеличивается с выраженной фронтально-граничной закономерностью.

На рисунке 4.31, *в* показана зависимость выделяющегося экзотермического тепла Q в процессе синтеза нитрида кремния в массивном диске. Расчетное значение выделившегося тепла в процессе синтеза нитрида кремния для цилиндрического диска равно: $Q = 7.7986 \cdot 10^5$ Дж, максимум которого можно увидеть на графике (см. рисунок 4.31, *в*) в момент времени выдержки $t = 15$ часов. Несмотря на лавинообразное выделение скрытой теплоты реакции в данный момент времени, расчеты все же показывают, что температура в процессе синтеза по всему объему диска распределена практически равномерно, с небольшой разницей менее чем в 1 °С между боковой поверхностью и центром диска. Такое равномерное распределение температуры в объеме диска связывается с высокой теплопроводностью нитрида кремния, способствующей быстрому оттоку тепла в окружающую среду, а также передачей определенной доли тепловой энергии на диффузионное проникновение атомов азота в кристаллический кремний в центральные области диска, где реакция во фронте еще не произошла.

Массивный болт. На рисунке 4.32 представлены результаты численного анализа реакционного синтеза нитрида кремния для массивного болта, применяемого в качестве крепления экранов в высокотемпературных электропечах.

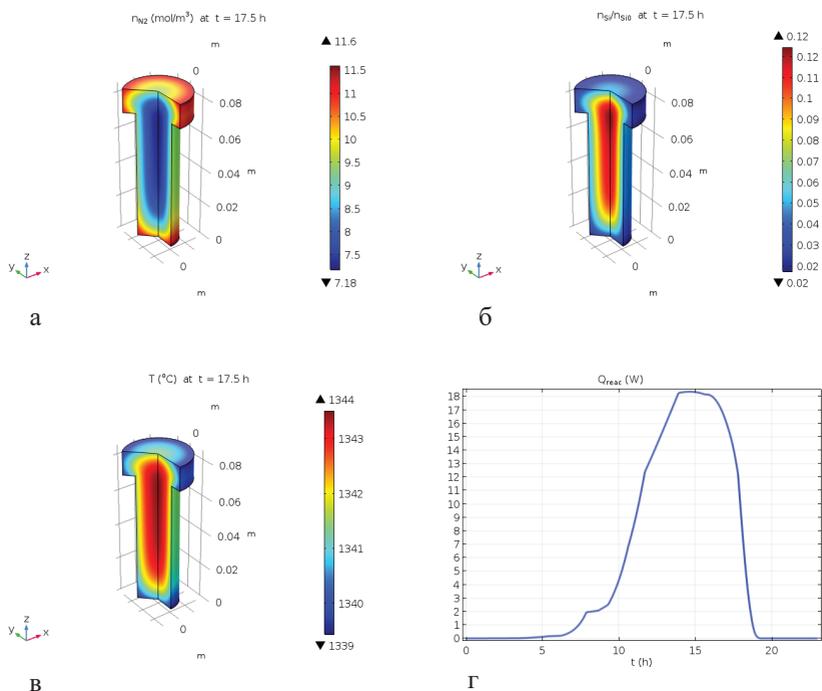


Рисунок 4.32 – Образование нитрида кремния при температуре спекания 1320 °C в сплошном полнотелом болте размерами $H = 8,5$ см, $d = 2,2$ см, $D = 3,5$ см, $h = 1,3$ см: а – пространственное перераспределение температуры в объеме болта; б – относительная концентрация атомов кремния в момент времени 17,5 ч после начала реакционного спекания; в – пространственное перераспределение молярной концентрации молекул азота в момент 17,5 ч после начала спекания; г – временная зависимость количества тепла, выделившегося в процессе реакционного синтеза в болте

На рисунке 4.32, *a* показано перераспределение температуры в процессе синтеза во всем объеме тела болта в момент времени $t = 17,5$ ч. Видно, что в центральной части болта температура достигает $T = 1344$ °С (область, окрашенная красным цветом вдоль главной оси болта), причем в этой области температура на $4 \div 5$ °С выше по сравнению с температурой на периферийных поверхностях болта $T = 1339 \div 1340$ °С. С другой стороны, видно, что в этой области определенное количество кремния на данный момент времени 17,5 ч не вступило в реакцию с атомами азота (рисунок 4.32, *b*), т. е. в центральной части не произошло полного превращения кремния в нитрид кремния. Аналогичная ситуация наблюдается в численных расчетах (рисунок 4.32, *в*) по концентрации атомов азота в центральной части болта, т. е. количественное содержание атомов азота в кристаллической решетке кремния недостаточно для полного превращения кремния в нитрид кремния. Для полного превращения остаточного кремния в центральной части болта в нитрид кремния, требуется дополнительный диффузионный приток атомов азота. Поскольку температура в центральной части болта выше $\Delta T = 5$ °С, то кристаллическая решетка является более рыхлой, это уменьшает потенциальный барьер диффузии. Очевидно, что этот факт способствует облегченному диффузионному потоку атомов азота в кристаллическую решетку кремния в центральной части болта, где температура выше, чем на его периферии. Получается, что диффузия направлена в область повышенных градиентов температуры. Повышение температуры в центральной части болта связывается с экзотермическим характером образования нитрида кремния, т. е. дополнительным выделением тепла во фронтальной зоне реакционного превращения кремния в нитрид кремния.

Массивность образца замедляет отток тепла в пространство электропечи. На рисунке 4.33, *з* показана расчетная кривая тепловыделения в процессе экзотермической реакции образования нитрида кремния в массивном болте.

Видно, что максимум тепловыделения соответствует времени выдержки 14,5 часов. Расчетное значение выделенного тепла

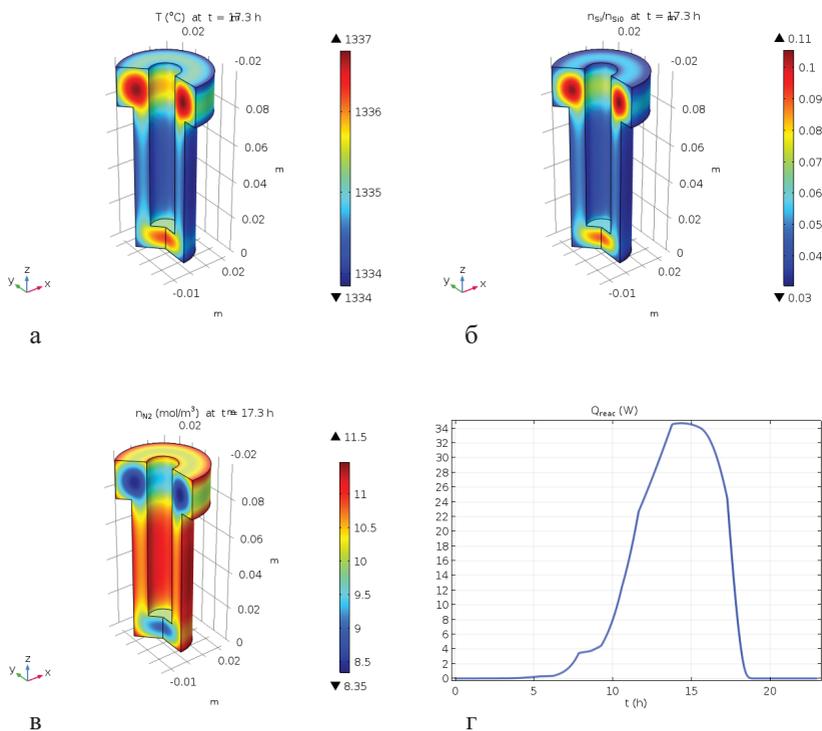


Рисунок 4.33 – Образование нитрида кремния в болте, имеющем цилиндрическую полость вдоль оси болта с размерами $h = 9$ см, $R = 0,9$ см: а – пространственное распределение температуры; б – относительная концентрация атомов кремния при температуре 1320 °С в момент времени 17,3 ч после начала спекания; в – пространственное распределение молярной концентрации молекул азота в момент 17,5 ч после начала спекания в болте; г – временная зависимость количества тепла, выделившегося при азотировании

в данном болте составило: $Q = 4.5742 \cdot 10^5$ Дж. В момент времени 14,5 ч обильное выделение экзотермического тепла означает, что внутри образца происходит интенсивная реакция между кремнием и азотом с образованием нитрида кремния.

Массивный болт с цилиндрической полостью

Вышеуказанный факт также наблюдается в экспериментальных исследованиях [27], когда процесс реакционного синтеза сопровождается интенсивным тепловыделением и реакция протекает лавинообразно с высокой скоростью [27], после чего скорость реагирования замедляется.

В численных расчетах (рисунок 4.33, в), заметим, что концентрации атомов азота в центральной части шапки болта, т. е. количественное содержание атомов азота в кристаллической решетке кремния недостаточно для полного превращения кремния в нитрид кремния. Для полного превращения остаточного кремния в центральной части болта в нитрид кремния требуется дополнительный диффузионный приток атомов азота. Поскольку температура в центральной части болта выше $\Delta T = 5$ °C по сравнению с периферийными частями, постольку в центральной части болта кристаллическая решетка более рыхлая, что уменьшает потенциальный барьер диффузии для атомов азота. Вероятно, что этот факт способствует облегченному диффузионному потоку атомов азота в кристаллическую решетку кремния в центральной части болта, где температура выше, чем на его периферии. Получается, что диффузия направлена в область повышенных градиентов температуры. Повышение температуры в центральной части болта связывается с экзотермическим характером кристаллохимического превращения кремния в нитрид кремния путем реакционного взаимодействия кремния с азотом, т. е. дополнительного выделения тепла в фронтовой зоне реакционного превращения кремния в нитрид кремния.

Таким образом, численные расчеты кинетики реакционного синтеза нитрида кремния в толстостенных массивных образцах в виде диска и болтов при рабочей температуре спекания

в электропечи $T = 1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 24 ч показали, что нитрид кремния реакционно образуется во всем объеме изделия. Кинетика реакционного азотирования кремния в толстостенных изделиях протекает так же, как и в тонкостенных изделиях.

Кристаллохимическая реакция в процессе реакционного азотирования кремния происходит интенсивно сначала в приповерхностных областях изделия с последующим фронтальным переходом реакции во внутренние области изделия. Такой характер азотирования обусловлен затрудненным диффузионным переносом атомов азота через микропоры изделия, отформованного из ультрадисперсного порошка кремния.

Численные расчеты показывают, что начало интенсивного реакционного азотирования в пористых толстостенных изделиях начинается при температурах 1230–1250 $^{\circ}\text{C}$ и протекают с высокой скоростью, что приводит к лавинообразному протеканию превращения кремния в нитрид кремния благодаря постоянному поддержанию давления азота в камере печи. Дополнительный вклад в лавинообразное протекание синтеза нитрида кремния вносит экзотермическое выделение тепла в процессе реакции азотирования кремния.

Максимальный перепад температуры в спекаемых толстостенных изделиях между центром и поверхностью изделия может достигать порядка $\sim 5\div 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от толщины изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии приведены экспериментальные и модельные исследования реакционного синтеза нитрида кремния методом классического спекания пористых порошковых изделий кремния в среде азота.

Кратко рассмотрены технологические стадии получения реакционно синтезированных изделий, а также режимы реакционного спекания кремниевых изделий в атмосфере азота. Описаны современные методы получения нитридкремниевых материалов. Большое внимание уделено закономерностям и особенностям формирования микроструктуры в процессе реакционно-спеченного синтеза нитридкремниевых материалов. Обсуждены движущие силы реакционного спекания – процессы переноса вещества в пористом шликерном изделии кремния путем диффузионного азотирования кремния с последующим кристаллохимическим превращением их в нитрид кремния. Рассмотрены особенности кнудсеновской диффузии, которые имеют место в изделиях с открытой пористостью.

Разработана математическая модель, описывающая диффузионно-реакционный синтез нитрида кремния порошковых кремниевых изделий различной конфигурации (формы и размеров) в атмосфере азота. Из разных источников заимствованы и систематизированы формулы для расчета эффективных коэффициентов явлений переноса, тепло- и массообмена и скорости реакции прямого азотирования. Проведена компьютерная реализация модели. Дано приближенное аналитическое решение математической модели, описывающей реакционное спекание шаровидного кремниевого изделия.

Приведены результаты численных расчетов характеристик реакционного спекания пористых тел различной конфигурации в условиях ранее проведенных экспериментов, а также

в зависимости от внешних управляющих параметров реакционного спекания.

Полученные расчетных данные позволили проанализировать и обсудить процессы, протекающие при реакционном синтезе нитрида кремния для тонкостенных и толстостенных порошковых кремниевых изделий. Показано, что первоначально синтез нитрида кремния происходит в поверхностных слоях изделия с постепенным фронтовым переходом вглубь к центру изделия.

С увеличением массы и объема изделий кинетика реакционного образования нитрида кремния при одинаковых начальных условиях температурного режима реакционного спекания и давления газа приводит к увеличению времени выдержки реакционного спекания до окончательного формирования нитрида кремния.

Численные расчеты позволили выявить эволюционные процессы диффузионного азотирования и реакционного формирования нитрида кремния, которые удовлетворительно согласуются с экспериментом. Установлены закономерности влияния температуры реакционного спекания, давления газа в электропечи, а также размеры изделий, позволяющие управлять процессом реакционного спекания, т. е. априори определить оптимальные значения длительности, скорости, интенсивности и равномерности протекания синтеза нитрида кремния.

Расчеты показывают, что на длительность реакционного спекания до окончательного синтеза нитрида кремния по всему объему изделия наиболее ощутимо влияют габариты или толщина стенок изделия. Темпы реакционного синтеза нитрида кремния во внутренних центральных областях массивного параллелепипеда отстают от приповерхностных частей изделия на $\sim 2\div 3$ часа. Показана возможность выявления оптимальных режимов реакционного спекания изделий и управления реакционным синтезом нитрида кремния.

Развитие новых высокотехнологичных процессов синтеза различных материалов и компьютерной техники предполагает усиление роли методов математического моделирования. В перспективе предполагается детально изучить этапы реакционного

синтеза новых материалов путем математического моделирования на основе двухтемпературных моделей с уточненными методами расчета коэффициентов переноса и кинетики для гетерогенных химических реакций (азотирования, оксидирования, гидрирования и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Самсонов Г.В.* Неметаллические нитриды / Г.В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1969. – 264 с.
2. *Самсонов Г.В.* Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук. – Киев.: Наукова думка, 1978. – 320 с.
3. *Андриевский Р.А.* Нитрид кремния и материалы на его основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
4. *Косолапова Т.Я.* Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.С. Бартницкая и др. – М.: Металлургия, 1985. – 244 с.
5. Нитрид кремния в электронике / В.И. Белый, Л.Л. Васильева, В.А. Грищенко и др. – Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1982. – 112 с.
6. *Касмамытов Н.К.* Утилизация отходов кремниевого производства: технология, керамика, структура, свойства применения / Н.К. Касмамытов. – Бишкек: Белек-принт, 2010. – 236 с.
7. *Лелевкин В.М.* Моделирование и технология получения керамики на основе кремния / В.М. Лелевкин, О.Н. Каньгина. – Бишкек: КРСУ, 2008. 222 с.
8. *Киреев В. Ю.* Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В.Ю. Киреев, А.А. Столяров. – М.: Техносфера, 2006. – 192 с.
9. *Майдан Д.А.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошка нитрида кремния из смеси порошков $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-NaN}_3$ / Д.А. Майдан, Ю.В. Титова // Современные материалы, техника и технологии. 2017. № 2(5). – С. 65–71.

10. *Белова Г.С.* Получение порошка нитрида кремния по азидной технологии СВС / Г.С. Белова, Е.А. Амосов // *Современные материалы, техника и технологии.* 2016. № 2(5). – С. 32–40.
11. *Андриевский Р.А.* Нитрид кремния – синтез и свойства / Р.А. Андриевский // *Успехи химии.* 1995. № 4(64). – С. 311–329.
12. *Перевислов С.Н.* Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / С.Н. Перевислов. – СПб., 2017. – 340 с.
13. *Перевислов С.Н.* Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов, М.В. Томкович // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* 2013. № 2 (2). – С. 107–114.
14. *Витушкина О.Г.* Технология получения керамических композиций на основе нитрида кремния методом СВС: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О.Г. Витушкина. – Томск, 2009. – 22 с.
15. *Liu X.J.* Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al₂O₃-SiO₂ as sintering additive / X.J. Liu, Z.Y. Huang, Q.M. Ge et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* 2005. Vol. 25. No. 14. – Pp. 3353–3359.
16. *Касмамытов Н.К.* Микроструктура и состав формирующихся фаз при реакционном спекании композиционной керамики, армированном графитовым волокном / Н.К. Касмамытов, К.А. Ласанху, М. Имаев, Н.Ю. Пархимович // *Вестник КРСУ.* 2015. Т. 15. № 9. – С. 67–72.
17. *Herrmann M.* Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding / M. Herrmann, Z. Shen, I. Schulz et al. // *Journal of Materials Research.* 2010. Vol. 25. No. 12. – Pp. 2354–2361.
18. *Касмамытов Н.К.* Структурообразование керамокомпозиционного материала на основе нитрида кремния / Н.К. Касмамытов. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2011. – 91 с.

19. *Лысенков А.С.* Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция: дис. ... канд. техн. наук / А.С. Лысенков. – М., 2014. – 139 с.
20. *Liu J.* Self-Lubricating Si₃N₄-based composites toughened by in situ formation of silver / J. Liu, J. Yang, Y. Yu et al. // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. No. 12. – Pp. 14327–14334.
21. *Касмамытов Н.К.* Разработка технологии керамокомпозиционного материала на основе шламовых отходов кремния / Н.К. Касмамытов // *Ежегодник НАН КР*. – 2011. № 3. – С. 74–18.
22. *Касмамытов Н.К.* Физико-химическая устойчивость керамокомпозиционных материалов на основе отходов полупроводникового производства / Н.К. Касмамытов, К.А. Ласанху // *Научный журнал ИФТПИМ НАН КР «Физика»*. – Бишкек, 2013. № 3. – С. 28–33.
23. *Макаров В.П.* Технология получения, структура и свойства большеобъемных наноструктурированных нитридкремниевых материалов / В.П. Макаров // *Научный журнал ИФТПИМ НАН КР «Физика»*. – Бишкек, 2013. – № 1. – С. 45–49.
24. *Касмамытов Н.К.* Кыргызская керамика на основе местного сырья / Н.К. Касмамытов. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2014. – 122 с.
25. *Касмамытов Н.К.* Особенности поровой структуры в нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалах / Н.К. Касмамытов, С.В. Макарова, А.Ж. Жангараев // *Научный журнал ИФТПИМ НАН КР «Физика»*. – Бишкек, 2010. – № 1. – С. 96–100.
26. *Касмамытов Н.К.* Размеры нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов / Н.К. Касмамытов, В.П. Макаров, Н.В. Гудимов, А.Ж. Жангараев // *Научный журнал ИФТПИМ НАН КР «Физика»*. – Бишкек, 2010. – № 1. – С. 91–96.
27. *Касмамытов Н.К.* Получение, структурообразование и свойства нано- и ультраструктурированных

- керамокомпозиционных материалов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Н.К. Касмамытов. Бишкек, 2011. – 264 с.
28. *Гегузин Я.М.* Физика спекания / Я.М. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
 29. *Andrievskii R.A.* Model Sintering Investigation of Spherical HSS Powders / N.R. Kasamytov, R.A. Andrievskii // Powder Metal International. Germany. – 1993. – V. 25. – № 6. – P. 275–279.
 30. *Андриевский Р.А.* Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.
 31. *Маннинг Д.Ж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Д.Ж. Маннинг. – М.: Мир, 1971. – 277 с.
 32. *Райченко А.И.* Диффузионные расчеты для порошковых смесей / А.И. Райченко. – Киев: Наукова думка, 1979. – 100 с.
 33. *Гегузин Я.Е.* Об особенностях механизма спекания прессовок из ультрадисперсных порошков / Я.Е. Гегузин, Н.А. Макаровский, В.В. Богданов // Порошковая металлургия. – 1984. № 6. – С. 39–44.
 34. *Ворошинин Л.Г.* Многокомпонентная диффузия в гетерогенных сплавах / Л.Г. Ворошинин, П.А. Витязь. – Минск: Вышэйшая школа, 1984. – 142 с.
 35. *Новиков В.И.* Особенности процессов переноса массы при спекании ультрадисперсных порошков / В.И. Новиков, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок, Гелейшвили // Порошковая металлургия. – 1983. – №3. – С. 39–46.
 36. *Викулин В.В.* Влияние термодинамических и диффузионных процессов при спекании на структуру и свойства реакционного нитрида кремния / В.В. Викулин, Л.И. Лебедева, А.А. Кост // Огнеупоры. – 1989. – № 11. – С. 11–13.
 37. *Welty J.* Fundamentals of Momentum / J. Welty, R. James; Charles E. Wicks, Wilson, E. Robert, Rorrer, L. Gregory // Heat and Mass Transfer. 5th. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008. – Pp. 1843–1970.
 38. *Knudsen M.* Self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media / M. Knudsen // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Т. 119. Вып. 5. – С. 2801–2811.

39. *Романовский Б.В.* Кинетика гетерогенных каталитических реакций: теория и методы исследования / Б.В. Романовский. – М.: МГУ, 2018. – 59 с.
40. *Дальмон Н.* Кинетика гетерогенных реакций / Н. Дальмон. – М.: Мир, 1972. – 139 с.
41. *Касмамытов Н.К.* Особенности структурообразования нано- и ультрадисперсных керамокомпозиционных материалов на основе отходов кремниевого производства / Н.К. Касмамытов // Перспективные материалы. – 2011. – № 3. – С. 74–79.
42. *Касмамытов Н.К.* Рентгеноструктурные исследования реакционно-спечённых керамокомпозиционных материалов / Н.К. Касмамытов, В.М. Мураталиева // Известия КГТУ им. И. Раззакова. – Бишкек, 2009. – № 17. – С. 271–275.
43. *Макаров В.П.* Технологические особенности получения большеобъемных изделий из материала на основе нитрида кремния / В.П. Макаров // Сб. научн. тр. «Физика». Вып. 3. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2000. – С. 34–41.
44. *Касмамытов Н.К.* Способ изготовления керамокомпозиционных изделий из отходов кремния / Н.К. Касмамытов, В.П. Макаров, К.Р. Курбанов // Кыргызпатент KG 1203 C1 (C04B 35/58). – Бишкек, 2009. – 4 с.
45. *Касмамытов Н.К.* Реакционное спекание и свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов / Н.К. Касмамытов // Перспективные материалы. – 2011. – № 3. – С. 208–213.
46. *Касмамытов Н.К.* Особенности технологии получения нано- и ультра-структурированных керамокомпозиционных материалов на основе шламовых отходов кремния / Н.К. Касмамытов // Известия НАН КР. – 2009. – № 1. – С. 57–68.
47. *Касмамытов Н.К.* Микрорентгеноспектральные исследования керамокомпозиционных материалов / Н.К. Касмамытов // Вестник КРСУ. – 2010. – Т. 10. – № 5. – С. 115–122.
48. *Кайрыев Н.Ж.* Одномерная физико-математическая модель реакционного спекания отформованных ультрадисперсных порошков кремния в атмосфере азота / Н.Ж. Кайрыев, Л.О.

- Сатаев, Н.К. Касмамытов // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – № 4-1. – С. 40–46.
49. Сатаев Л.О. Двумерная нестационарная модель реакционного спекания кремния в атмосфере азота / Л.О. Сатаев, Н.Ж. Кайрыев, Н.К. Касмамытов // Труды II Международного научного чтения памяти Софьи Ковалевской. – М.: ЕФИР, 2016. – С. 47–56.
50. Сатаев Л.О. Модельные исследования кинетики реакционного спекания полнотелых сферических частиц кремния в азоте / Л.О. Сатаев, Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2018. Т. 4. – № 3. – С. 91–98.
51. Сатаев Л.О. Особенности физико-математической модели реакционного спекания пористого порошкового кремниевого тела в среде азота / Л.О. Сатаев, Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев, Н.Ж. Жеенбаев // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2019. – Т. 5. № 1. – С. 60–72.
52. Быков Ю.В. Моделирование реакций азотирования и окисления кремния при микроволновом нагреве. Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики / Ю.В. Быков // Труды Международного семинара. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2005. – С. 50–52.
53. Gupta P. Analysis of gas-solid noncatalytic reactions in porous particles: finite volume method / P. Gupta, R.K. Saha // Int. J. Chem. Kinet. – 2004. 36. – Pp. 1–11.
54. Gupta P. Mathematical modeling of noncatalytic fluid-solid reactions-generalized mathematical modeling of fluid-solid non-catalytic reactions using finite volume method: isothermal analysis / P. Gupta, R.K. Saha // J. Chem. Eng. Jpn. – 2003. 36. – Pp. 1308–1317
55. Gupta P. Mathematical modeling of noncatalytic fluid-solid reactions-generalized mathematical modeling of fluid-solid non-catalytic reactions using finite volume method: nonisothermal analysis / P. Gupta, R.K. Saha // J. Chem. Eng. Jpn. – 2003. 36. – Pp. 1298–1307.

56. *Patisson F.* Physicochemical and thermal modeling of the reaction between a porous pellet and a gas / F. Patisson, D. Ablitzer // Powder Technol. – 2002. 128. – Pp. 300–305.
57. *Patisson F.* Modeling of gas–solid reactions: kinetics, mass and heat transfer, and evolution of the pore structure / F. Patisson, D. Ablitzer // Chem. Eng. Technol. 2000. 23. – Pp. 75–79.
58. *Patisson F.* A Non-isothermal, non-equimolar transient kinetic model for gas–solid reactions / F. Patisson, M.G. Francois, D. Ablitzer // Chem. Eng. Sci. 1998. 53. – Pp. 697–708.
59. *Valipour M.S.* Modeling of multiple noncatalytic gas–solid reactions in a moving bed of porous pellets based on finite volume method / M.S. Valipour, Y. Saboohi // Heat Mass Transfer. – 2007. 43(9). – Pp. 881–894.
60. *Valipour M.S.* Mathematical Modeling of a Non-Catalytic Gas-Solid Reaction: Hematite Pellet Reduction with Syngas / M.S. Valipour // Chemistry and Chemical Engineering. – 2009. – Vol. 16. No. 2. – Pp. 108–124.
61. *Jovanovich Z.* Kinetic Study on the Production of Silicon Nitride by Direct Nitridation of Silicon in a Fluidized Bed: Experiment and Modeling / Z. Jovanovich // Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. – 1994. – Pp. 345–355.
62. *Valipour M.S.* Modeling of multiple noncatalytic gas-solid reactions in a moving bed of porous pellets based on finite volume method / M.S. Valipour, Y. Saboohi // Heat Mass Transfer. – 2007. – Vol. 43(9). – Pp. 881–894.
63. *Akiyama T.* Measurements of heat transfer coefficients between gas and particles for a single sphere and for moving beds / T. Akiyama, R. Takahashi, J. Yagi // ISIJ International. – 1993. Vol. 33. – Pp. 703–710.
64. *Szekely J.* Gas–solid reactions / J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn. – New York: Academic Press, 1976. – Pp. 12–77.
65. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering / O. Levenspiel. 3rd ed. – New York, 1999. – Pp. 566–579.

66. *Joshi A.S.* Lattice Boltzmann method for continuum, multi-component mass diffusion in complex 2D geometries / A.S. Joshi, A.A. Peracchio, K.N. Grew, W.K.S. Chiu // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. No. 9. – Pp. 7593–7600.
67. *Shao-wu Y.* Kinetic study on the direct nitridation of silicon powders diluted with α -Si₃N₄ at normal pressure / Y. Shao-wu, W. Li, T. Li-ge, Y. Fu-ming, L. Yan-hui // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials.* – 2013. – Vol. 20. No 5. – Pp. 493–494.
68. *Кайрыев Н.Ж.* Физико-математическое моделирование реакционного спекания кристаллического кремния в атмосфере азота / Н.Ж. Кайрыев, Н.К. Касмамытов, Л.О. Сатаев // *Известия КГТУ им. И. Раззакова.* – 2016. № 3(39). Ч. 1. – С. 135–138.
69. *Jovanovich Z.* Kinetic Study on the Production of Silicon Nitride by Direct Nitridation of Silicon in a Fluidized Bed: Experiment and Modeling / Z. Jovanovich // *Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering.* – 1994. – 258 p.
70. *Сатаев Л.О.* Модельные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для тонкостенных изделий / Л.О. Сатаев // *Журнал ИФ НАН КР «Физика».* – 2021. – № 1. – С. 5–12.
71. *Usui T.* Analysis of rate of hydrogen reduction of porous wustite pellets basing on zone reaction models / T. Usui, M. Ohmi, E. Yamamura // *ISIJ International.* 1990. Vol. 30. – Pp. 347–355.
72. *Szekely J.* Gas–solid reactions / J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn. – New York: Academic Press, 1976. – P. 12–77.
73. *Кайрыев Н.Ж.* Влияние температуры, давления газа и внешних параметров изделия, на реакционный синтез нитрида кремния / Н.Ж. Кайрыев, Н.К. Касмамытов, Л.О. Сатаев // *Журнал ИФ им. Ж. Жеенбаева НАН КР «Материаловедение».* – 2021. № 1. – С. 6–12.
74. *Сатаев Л.О.* Модельные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для толстостенных изделий / Л.О. Сатаев, Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев // *Журнал ИФ им. Ж. Жеенбаева НАН КР «Материаловедение».* – 2021. № 1. – С. 13–20.

75. *Коротких А.Г.* Теплопроводность материалов / А.Г. Коротких. – Томск: ТПУ, 2011. – 97 с.
76. *Malek K.* Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media / K. Malek, M.O. Coppens // *Journal of Chemical Physics*. 2003. Т. 119. № 5. – Pp. 2801–811.
77. *Бесогонов А.П.* Метод определения кинетических характеристик с использованием выражения числа Кнудсена через газодинамические параметры / А.П. Бесогонов // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2013. – Т. 15. № 1. – С. 64–69.
78. *Кейс В.М.* Конвективный тепло- и массообмен / В.М. Кейс. – М.: Энергия, 1972. – 442 с.
79. *Самарский А.А.* Численные методы математической физики / А.А. Самарский, А.В. Гулин. 2-е изд. – М.: Научный мир, 2003. – 316 с.
80. *Самарский А.А.* Теория разностных схем / А.А. Самарский. 3-е изд. – М.: Наука, 1989. – 616 с.
81. *Самарский А.А.* Введение в численные методы: учебное пособие для вузов / А.А. Самарский. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1987. – 288 с.
82. *Годунов С.К.* Разностные схемы: введение в теорию / С.К. Годунов, В.С. Рябенький. – М.: Наука, 1977. – 440 с.
83. *Сегерлинд Л.* Применение метода конечных элементов / Л. Сегерлинд. – М.: Мир, 1979. – 393 с.
84. *Versteeg H.K., Malalasekera W.* Introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method / H.K. Versteeg, W. Malalasekera. – England: Longman Scientific and Technical, 1995. – 255 p.
85. *Moukalled F.* The finite volume method in computational fluid dynamics / F. Moukalled, L. Mangani, M. Darwish. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 603 p.
86. *Патанкар С.* Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.

87. *Патанкар С.* Численное решение задач теплопроводности и конвективного теплообмена при течении в каналах / С. Патанкар. – М.: МЭИ, 2003. – 312 с.
88. *Красников Г.Е.* Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics / Г.Е. Красников, О.В. Нагорнов, Н.В. Старостин. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 184 с.
89. Введение в COMSOL Multiphysics. USA. URL: <http://www.comsol.ru/comsol-license-agreement>, 1998–2018. – 216 с.
90. Основы постобработки и визуализации в COMSOL Multiphysics / USA COMSOL Access. URL: <http://www.comsol.ru/support/case>, 2014–2015. – 34 с.

Н.К. Касмамытов, Н.Ж. Кайрыев

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И МОДЕЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОГО
СПЕКАНИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ**

Монография

Редактор *И.С. Волоскова*
Компьютерная верстка *М.Р. Фазлыевой*
Выпускающий редактор *О.А. Матвеева*

Подписано в печать 23.08.2023.
Формат 60×84 ¹/₁₆. Офсетная печать.
Объем 11,75 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 57.

Издательство КРСУ
720000, г. Бишкек, ул. Киевская, 44

Отпечатано в типографии КРСУ
720048, г. Бишкек, ул. Анкара, 2а