Институт физики имени академика Ж. Жеенбаева
Национальной академии наук Кыргызской Республики

Кыргызско-Российский Славянский университет имени Б. Н. Ельцина

Диссертационный совет Д 01.21.633

На правах рукописи
УДК 538.9

Сатаев Лесбек Орынгалиевич

Модельные исследования реакционного спекания нитрида кремния

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Бишкек - 2022

Работа выполнена в Кыргызском Государственном Университете имени И. Арабаева.

Научный руководитель:	**Касмамытов Нурбек Кыдырмышевич** доктор физико-математических наук, профессор, кафедры физики и микроэлектроники Естественно-технического факультета Кыргызско-Российского Славянского университета им. Б.Н. Ельцина
Официальные оппоненты:	**Кидибаев Мустафа Мусаевич** доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН Кыргызской Республики, заведующий лабораторией кристаллофизики и радиометрии Института физики имени академика Ж. Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики
	Утемисов Касымкул кандидат физико-математических наук, доцент, Кыргызский Национальный университет имени Ж. Баласагына, доцент кафедры физики
Ведущая организация:	Ошский государственный университет, кафедра экспериментальной и теоретической физики, адрес Кыргызская Республика, 723500, г. Ош, ул. Ленина 331, e-mail: edu@oshsu.kg

Защита диссертации состоится «23» июня 2022 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 01.21.633 по защите диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) физико-математических наук при Институте физики имени академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики и Кыргызско-Российском Славянском университете имени Б. Н. Ельцина по адресу г.Бишкек,720071, проспект Чуй 265-а. Институт физики Национальной академии наук конференц-зале 2 этаж, тел.:(0312) 39-18-67. Код онлайн трансляции защиты диссертации https://vc.vak.kg.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках организаций, при которых создан диссертационный совет и на сайте: info@iobjournal.org; https://vak.kg.

Автореферат разослан «23» мая 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук Саякбаева Б. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Раннее в Институте физико-технических проблем и материаловедения им. академика Ж. Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики сотрудниками лаборатории «Порошковые материалы» были разработаны технологии получения новых керамокомпозиционных материалов на основе нитрида кремния методом реакционного спекания кремниевых изделий в среде азота [Кыргызпатент: Макаров В.П., Курбанов К.Р. –2009 г.; Кыргызпатент: Макаров В.П., Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. –2015г]. Однако, для получения конкретного нитридокремниевого изделия с оптимальной структурой и с требуемыми функциональными свойствами необходимо проводить серию дорогостоящих экспериментов для определения оптимальных режимов реакционного синтеза нитрида кремния.

Для изучения процессов, протекающих при реакционном спекании кремниевых изделий в среде азота и для выявления оптимальных условий реакционного спекания, требуется знать: закономерности скорости превращения кристаллического кремния в нитрид кремния; кинетику эволюции изменения относительной концентрации азота в процессе реакционного спекания пористого кремниевого изделия; а также внешних регулируемых параметров спекания. Решение данной задачи невозможно без теоретического анализа и численного моделирования процессов нагрева и реакционного синтеза нитридокремниевых изделий, которые позволяют существенно сократить или полностью заменить серию дорогостоящих экспериментов. В связи с этим, в настоящей работе была разработана физико-математическая модель и проведены численные расчеты реакционного спекания порошкового шликерного кремниевого изделия в атмосфере азота. При моделировании реакционного азотирования кремния учитывались физические процессы тепло- и массопереноса вещества, газодинамика, а также гетерогенная кристаллохимическая реакция между атомами кристаллической решётки зерен кремния и ионами азота. Как протекает процесс синтеза нитрида кремния, её научное понимание и изучение с помощью моделирования является актуальной как с научной, так и с практической стороны.

Связь темы диссертации с крупными научными проектами и научно-исследовательскими работами. Работа непосредственно базировалась на ранее полученных экспериментальных результатах, полученных в научных проектах НИР лаборатории порошковых материалов Института физико-технических проблем и материаловедения им. академика Ж. Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики, выполненных в течение ряда лет (с 2010 по 2015 гг.), утвержденных Президиумом Национальной академии наук

Кыргызской Республики по проектам №2,3 ИФТПиМ НАН КР по линии госбюджета Кыргызской Республики.

Целью работы является разработка нестационарной модели реакционного азотирования порошковых изделий кремния различной конфигурации в атмосфере азота. Проведение теоретических исследований по выявлению кинетических закономерностей кристаллохимического синтеза нитрида кремния путем численных расчетов. Для реализации поставленной цели в диссертации решались следующие **задачи**:

1) создать физико-математическую модель (ФММ), описывающую эволюционные процессы реакционного синтеза нитрида кремния в виде дифференциальных уравнений математической физики;

2) провести численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для различных конфигураций изделий с использованием собственных экспериментальных данных реакционного спекания кремния в атмосфере азота с помощью комплексной программы COMSOLmultiphysics -5.3;

3) выявить влияние внешних параметров: температуры реакционного спекания, давления газа в электропечи, а также размеров изделий на эволюционный процесс реакционного спекания и определить оптимальные значения длительности, скорости, интенсивности и равномерности протекания синтеза нитрида кремния.

Научная новизна полученных результатов диссертационного исследования заключается в следующем:

1) впервые разработана нестационарная ФММ реакционного синтеза нитрида кремния для описания диффузионно-реакционного азотирования кремния при высоких температурах спекания кремния в атмосфере азота;

2) впервые проведены численные расчеты кинетики процесса реакционного азотирования пористых кремниевых изделий различной конфигурации в атмосфере азота с учетом кнудсеновской диффузии;

3) произведена компьютерная реализация газо-твердотельной реакции в процессе спекания порошкового кремниевого изделия в атмосфере азота с применением так называемой *промежуточной модели*;

4) определены кинетические закономерности процесса реакционного синтеза нитрида кремния для толстостенных и тонкостенных изделий. Определены моменты времени и максимальные значения тепловой энергии, выделяющиеся в процессе экзотермической реакции нитрида кремния;

5) определены значения длительности, скорости, интенсивности протекания реакционного синтеза нитрида кремния для заданных температур и времен выдержек реакционного спекания, от температуры, изменений давления азота в электропечи, от конфигурации и размеров изделий.

Практическая значимость полученных результатов.

Полученные результаты имеют практическую значимость в области физики конденсированного состояния и физического материаловедения. Модельные исследования могут быть использованы в образовательном процессе магистров и аспирантов в профильных ВУЗах по дисциплинам – порошковые материалы и физики твердого тела. Представленная работа является теоретическим исследованием, позволяющим в априори определить оптимальные температурно-временные режимы реакционного спекания порошкового кремния в атмосфере азота. Численные расчеты направлены на выявление наиболее оптимальных режимов реакционного синтеза нитрида кремния при котором формируются заданные физико-механических свойства керамики. Результаты численных расчетов позволяют существенно сократить дорогостоящий эксперимент по определению технологического регламента для полного синтеза нитрида кремния.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Физико-математическая модель, описывающая процесс реакционного спекания порошковых кремниевых изделий в атмосфере азота.

2. Результаты компьютерной реализации ФММ и анализ численных расчетов для порошкового цилиндрического изделия и других конфигураций (форм и размеров) изделий. Особенности эволюционного процесса реакционного азотирования порошкового кремниевого изделия пористостью 30% различной конфигурации в атмосфере азота.

3. Кинетические закономерности реакционного синтеза нитрида кремния у тонкостенных и толстостенных порошковых кремниевых изделий.

4. Закономерности влияния температуры реакционного спекания, давления газа в электропечи, а также размеров изделий позволяющие управлять процессом реакционного спекания и в априори определять оптимальные значения длительности, скорости, интенсивности и равномерности протекания синтеза нитрида кремния.

Личный вклад соискателя. Автор работы непосредственно принимал совместное участие во всех стадиях научного исследования, начиная с формулировки темы диссертационной работы и её планирования, а также в постановке задач исследования до компьютерной реализации и анализа полученных результатов. Интерпретацию результатов и написание научных статей были проведены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Н.К. Касмамытовым и старшим научным сотрудником лаборатории порошковых материалов Института физики НАН Кыргызской Республики к.ф.-м.н. Н.Ж. Кайрыевым.

Апробации результатов диссертации. Основные результаты автор опубликовал в соавторстве в более 13 научных работах, в рецензируемых

журналах Российской Федерации, входящие в РИНЦ с импакт-фактором свыше 0,2, а также в журналах Института физики НАН Кыргызской Республики и других республиканских научных журналах с ненулевым импакт-фактором, входящие в РИНЦ.

Основные положения и результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались (очно и заочно) на следующих международных конференциях.

На XIII-Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития науки и технологий» г. Белгород, Россия, 30-апреля 2016 г. На II-Международной научно-практической конференции, посвященной памяти С. Ф. Ковалевской (Международные научные чтения) под патронажем Европейского фонда инновационного развития (Science LABGroup) г.Москва, Россия, 19 сентября 2016 г. На Международной научной конференции «Информационные технологии и математическое моделирование в науке, технике и образовании», посвященной академику НАН Кыргызской Республики А. Ж. Жайнакову - г.Бишкек, Кыргызстан - 6-8 октября 2016 г. На Международной открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 8 октября 2017 г. На XIII – Международной научной конференции «Физика твёрдого тела», посвящённой 20-летию Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, г.Астана, Казахстан, 26-28 апреля 2017 г.

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. Материалы настоящей диссертации нашли свое отражение в более 13 статьях, опубликованных в научных рецензируемых журналах и сборниках РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, постановки задачи исследования, 3 глав, выводов, списка литературы и приложения. Общий объём работы составляет 148 страниц, включая 39 рисунков, 5 таблиц, списка использованной литературы из 83 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, дана научная новизна работы, обсуждена научная и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен аналитический анализ литературных данных как по теоретическим, так и по экспериментальным аспектам, связанные с тематикой настоящей диссертационной работы. Определены основные технологические режимы и особенности процесса формирования нитрида кремния в процессе реакционного спекания кремния в атмосфере чистого азота.

Выделены и обсуждены основные аспекты и физические явления, имеющие место в процессе реакционного спекания порошкового кремния в атмосфере азота. Описаны основные закономерности формирования микроструктуры нитрида кремния после реакционного синтеза.

Кристаллохимический синтез кремния с азотом представляет собой гетерогенный реакционный процесс, протекающий между твёрдым кристаллическим веществом *Si* и продиффундирующими атомами азота в кристаллическую решетку кремния, и в итоге в продукте реакции образуется новое кристаллическое соединение в виде Si_3N_4:

$$3Si+2N_2=Si_3N_4+Q,$$

где Q – выделенная теплота в результате протекания реакции.

Коротко проанализированы и описаны возможные физико-математические модели, описывающие процессы, протекающие в газо-твердотельных реакциях. Рассматриваются три основных вида моделей по газо-твердотельным реакциям: неоднородная, однородная и промежуточная модели.

На основе проанализированного литературного материала сформулирована постановка задачи исследования – разработать физико-математическую модель реакционного синтез нитрида кремния и провести численные расчеты для различных форм изделий применяемые в промышленности с использованием данных собственных экспериментов.

Выводы по первой главе. Проанализирован литературный материал по формированию нитрида кремния. Детально рассмотрен механизм реакционного спекания. Определены влияния давления газа в камере и температурно-временных выдержек на реакционный процесс спекания.

Во второй главе коротко описаны объект и предмет исследования. ***Объект исследования*** **–** закономерности диффузионного тепло-массопереноса с реакционным синтезом в процессе спекания кремниевых порошковых изделий различной конфигурации в атмосфере чистого азота.

Предмет исследования **–** влияние внешних параметров и конфигурации изделий (размеры и форма) на кинетику синтеза нитрида кремния.

Рассматривается разработанная нами трехмерная физико-математическая модель (ФММ), позволившая достоверно описать процесс реакционного спекания кристаллического кремния в атмосфере азота методами численного решения системы дифференциальных уравнений, и выявить кинетические закономерности высокотемпературного синтеза нитрида кремния.

Представленная ФММ состоит из трёх дифференциальных уравнений (1), (2) и (3), которые решались с помощью численных методов с применением ряда приближений и упрощений. По сути ФММ является нестационарной физико-математической моделью диффузионного тепломассопереноса с одновременным реакционным синтезом кристаллического кремния с азотом,

включающая в себя три взаимосвязанных между собой дифференциальных уравнений:

$$\left(\rho C_p\right)_{eff}\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\left(\lambda_{eff}\nabla T\right)+Q\cdot\dot{R}_g, \quad (1)$$

$$\varepsilon_p\frac{\partial n}{\partial t}=\nabla\left(D_{eff}\nabla n\right)-2\dot{R}_g, \quad (2)$$

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

где D_{eff} - эффективный коэффициент диффузии; ε_p - пористость шликерного изделия; C_p – удельная теплоёмкость при постоянном давлении; ρ - плотность азота, ρ_{Si} - плотность кремния; λ_{eff} - эффективный коэффициент теплопроводности; Q - теплота реакции; f - объёмная доля нитрида кремния в изделии; t - время; T - температура; $\dot{R}_g$ - скорость реакционного превращения.

Дифференциальные уравнения (1), (2) и (3) в частных производных являются соответственно: *первое* – является уравнением теплопроводности, которая описывает распределение температуры в заданной области объёма изделия и её изменение во времени; *второе* - это уравнение непрерывности потока газа (азота) в кремниевом изделии; *третье*- уравнение описывающее изменение концентрации атомов азота в кремниевом изделии в результате процесса азотирования с образованием нитрида кремния.

Образование объемной доли нитрида кремния в процессе реакционного синтеза в шликерном изделии и соответственно концентрации атомов азота, кремния, а также концентрация нитрида кремния в изделии оценивались соотношениями:

$$f=\frac{3n_{SiN}}{n_{Si0}};\quad n_{SiN}=\frac{n_{Si0}}{3}f,\quad n_{Si}=\left(1-f\right)n_{Si0};\quad n_{Si0}=\frac{\left(1-\varepsilon_p\right)\rho_{Si}}{\mu_{Si}}N_A;\quad \dot{n}=-2\dot{R}_g \quad (4),$$

где n, n_{Si0}, n_{SiN} - соответственно концентрация азота, начальная концентрация атомов кремния, концентрация нитрида кремния.

Скорость кристаллохимической реакции между кремнием и азотом определялось по формуле (5):

$$\dot{R}_g=a_s\cdot k\cdot g\left(f\right)n. \quad (5)$$

Функциональная величина $g\left(f\right)$ является степенной функцией:

$$g\left(f\right)=\left(1-f\right)^{2/3}. \quad (6)$$

Константа скорости реакции задается по формуле Аррениуса:

$$k=k_0\cdot\exp\left(-\frac{E_A}{R_uT}\right). \quad (7)$$

Удельная поверхность порошкового кремниевого изделия оценивалась по формуле:

$$a_s = \frac{3\left(1-\varepsilon_p\right)}{r_g}. \qquad (8)$$

Граничные условия задаются по всей поверхности рассматриваемого изделия в виде следующих выражений:

$$-\lambda_{eff}\nabla T = h_T\left(T - T_b\right); \; -D_{eff}\nabla n = h_m(n - n_b); \quad f = 1. \qquad (9)$$

где T_b, n_b, - соответственно являются температурой и концентрацией азота в камере печи; h_T - эффективный коэффициент теплоотдачи, (Вт/м^{2}К); h_m - коэффициент массоотдачи через поверхность изделия, (м/с)

Начальные условия задаются в виде соотношений (10):

$$t = 0 : T\left(r\right) = T_0; \qquad n(r) = n_0(r) = \frac{p_0}{kT_0}, \; p_0 \sim 10^{-5}\ Па; \quad f\left(r\right) = 0. \qquad (10)$$

Высокотемпературный кристалло-химический синтез нитрида кремния представляет собой газо-твердотельную реакцию, протекающая практически изотермически. При изотермических реакциях оправдано квазистационарное приближение при аналитических и численных методах расчёта.

Такое квазистационарное приближение позволило значительно упростить численное и аналитическое решение дифференциальных уравнений (1-3) в настоящей ФММ. С другой стороны, для дальнейшего упрощения решения уравнений (1-3) нами дополнительно было проведено изотермическое приближение. Наряду с этим известно, что у большинства газов и твердых кристаллических тел физико-химические свойства заметно изменяются с повышением их температуры. Следовательно, изотермическое приближение может определенным образом ощутимо исказить результаты расчетов и привести к заметной ошибке только в двух случаях: во-первых, если имеется существенные градиенты изменения температуры в потоках газа азота; и во-вторых, если размеры у спекающихся частиц порошинок кремния из которых состоит изделие имеют достаточно большие значения. Для исключения таких ошибок и расхождений в численных расчетах на характеристики газа (азота) и на твердотельную фазу(кремний)также было внесено на них приближение, в частности, на такие физико-химические свойства как теплопроводность, вязкость, теплоемкость, коэффициент диффузии, константа скорости реакции, теплота реакции и другие.

В отличии от ранее известных моделей в нашей разработанной ФММ дополнительно в учет бралось так называемая Кнудсеновская диффузия. Кнудсеновская диффузия – массоперенос газов через сквозные (открытые сообщающиеся микрокапиллярные поры) в твёрдых телах. Известно, что в шликерных кремниевых образцах пористость составляет 31-32%, а у

реакционно-спеченных образцов нитрида кремния пористость незначительно уменьшается и составляет~30%. В случае если поры в образцах были бы очень малы и их количество мало, то это привело бы к существенному ограничению диффузии газа(азота) в глубь объёма кристаллического образца кремния. Из порошкового материаловедения известно, что закрытая не сообщающаяся пористость в порошковых материалах образуется при пористости менее 12 %.

В диссертационной работе численные расчеты проведены с использованием так называемой промежуточной модели, применяемая в процессах газо-твердотельных реакциях. По существу, промежуточная модель рассматривает порошковое пористое тело в виде следующей упрощенной микроструктуры. Порошковое опытное изделие состоит из совокупности шаровидных микро порошинок кремния. Каждая отдельная шаровидная микро порошинка кремния в свою очередь состоит из более мельчайших субзеренных кристаллов. При проведении численных расчетов нами было сделано ещё дополнительное приближение, что субзерна имеют тоже шаровидную форму.

Компьютерная реализация ФММ позволила достоверно рассчитать пространственно-временные зависимости эволюции температуры и других параметров, а также изменения концентрации азота внутри объёма кремниевого цилиндрического изделия с реакционным образованием нитрида кремния во всем объёме изделия.

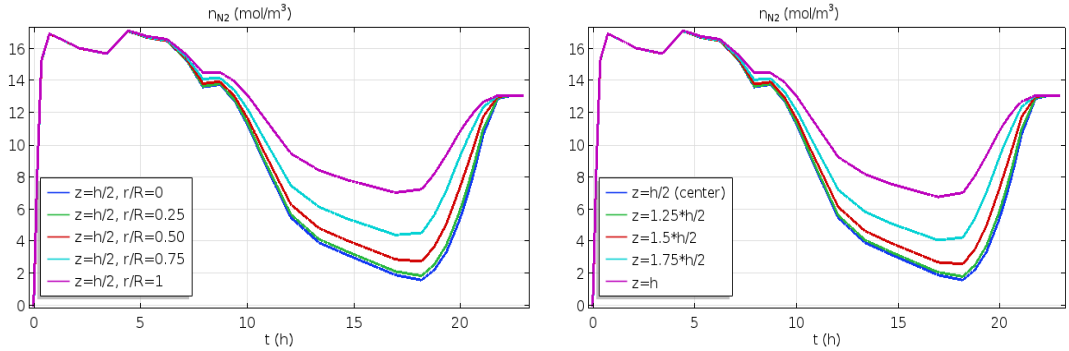
Выводы по второй главе. Разработана нестационарная физико-математическая модель, описывающая реакционное спекание пористых порошковых кремниевых изделий в среде чистого азота. Определены основные выражения, позволяющие вычислить физико-химические свойства и оценить коэффициенты явлений переноса, вступающих в реакцию реагентов в зависимости от температуры, давления, пористости и состава.

В третьей главе представлены результаты и обсуждены численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для различных форм и размеров изделий, применяемые в различных сферах промышленности. На рисунке 3.21 а,б. представлены результаты численных расчетов реакционного синтеза нитрида кремния для кремниевого изделия в форме сплошного цилиндра.

Для численных расчётов временной закон изменения температуры реакционного азотирования и задаваемое давление азота в камере электропечи, были взяты из собственных экспериментов (см. рис.1.1.).

В начальный момент времени выдержки при рабочей температуре реакционного спекания T=1350°C в камеру вакуумной электропечи напускался азот и давление поддерживалось постоянным P=1,5 атм в процессе реакционного спекания. Видно, что при T=1350°C с течением выдержки 4 часа активно протекают процессы диффузии, т.е. атомы азота интенсивно диффундируют в кристаллический кремний во всех направлениях и в опытном

образце возрастает концентрация азота (см. рис.3.22), причем по всему объему кремниевого изделия. Анализ кривых показывает, что в интервале времени выдержек от 7 до 24 часов темпы реакционного образования нитрида кремния в различных точках изделия неодинакова. Например, в различных точках цилиндра в радиальном 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, наконец, процесс полного реакционного азотирования кремниевого цилиндра заканчивается по всему объему при выдержке 24 часа. В этот момент времени молярная концентрация азота между осевым центром и поверхностью цилиндра становится одинаковой.



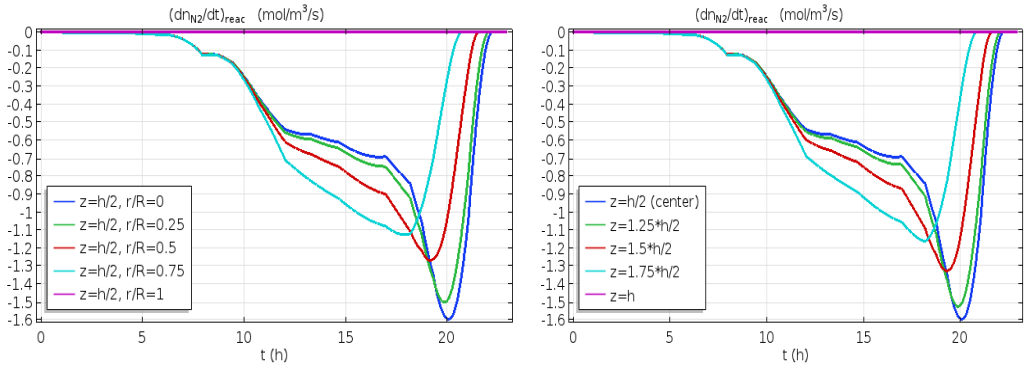
а) б)

Рисунок 3.21 - Изменение молярной концентрации молекул азота от изотермической временной выдержки цилиндрического изделия (R=0,215 см, h=4,5 см) в различных точках радиальной (а) и аксиальной (б) осей порошкового цилиндра.

На рисунке 3.22 показаны кинетические кривые численных расчетов изменения молярной концентрации атомов азота в радиальной и аксиальной направлениях в цилиндре. Видно, что наиболее быстрыми темпами реакционное азотирование протекает у поверхностей цилиндра и самые низкие скорости в центральных областях кремниевого цилиндра. Численные расчеты также показывают, что уже при температурах свыше ~1100 ºС наблюдается реакционное азотирование кремния, но протекает очень медленно с низкой интенсивностью. С ростом температуры реакционного спекания темпы азотирования порционно возрастают и достигает максимального значения в момент времени 20 часов при температуре 1350ºС.

На рисунке 3.23 показана монотонная кинетическая кривая относительного уменьшения процентного содержания исходного количества кремния в цилиндре по отношению к атомам кремния вступивших в реакционный синтез. Из кривой видно, что при выдержке 24 часа кремний в полном объеме вступает в кристалло-химическую реакцию с азотом, образуя нитрид кремния. Из рисунка 3.24б наглядно видно, что в центральной части

цилиндра кремний в момент времени 18,3 часа полностью ещё не прореагировал. Для полного завершения синтеза нитрида кремния по всему объему цилиндрического изделия требуется продолжать реакционное спекания в течение 7 часов при температуре спекания 1350°С с постоянным давлением азота 1,5 атм.



а) б)

Рисунок 3.22 - Эволюция скорости реакции азотирования (R=0,215 см, h=4,5 см) в различных точках цилиндра: а) в радиальном направлении от боковой поверхности к оси цилиндра, б) в направлении главной оси цилиндра.

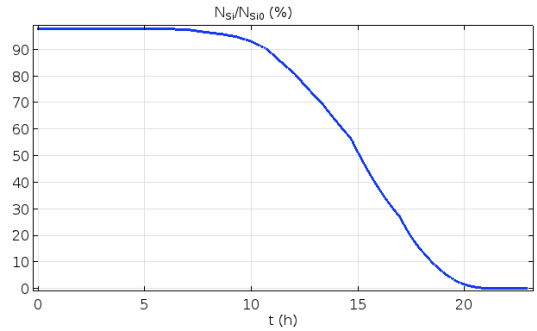


Рисунок 3.23 – Относительное изменение общего количества атомов кремния в процентах, непрореагировавших с азотом в кремниевом образце

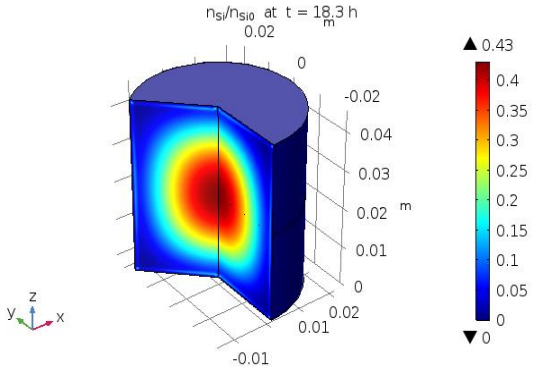


Рисунок 3.24б – Пространственное перераспределение молярной концентрации атомов кремния в момент времени 18,3 ч.

Из анализа кривых численных расчетов можно однозначно утверждать, что азот начинает диффузионно проникать в кристаллическую решетку субзёрен кремния, причем первоначально это происходит в областях у поверхностей цилиндрического изделия с постепенной их транспортировкой в центральные внутренние области по сообщающимся капиллярным порам. Численные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния позволяют наблюдать движение фронта интенсивного реакционного формирования нитрида кремния, который перемещается с приповерхностных слоев во внутренние центральные области изделия.

На рисунке 3.25 показано распределение температуры в момент времени t=18,3 ч. процесса реакционного азотирования кремния во всем объеме

порошкового цилиндра. Численные расчеты показывают, что в интервале температур спекания от 1150°С до 1350°С медленно начинается наблюдаться разница в температуре (на рис. 3.26 - синяя и зеленая кривые) между поверхностью цилиндра и её центральной частью.

При температуре 1350°С начиная с времен выдержек 16,5 ч. до 21,5 ч. это разница в температуре достигает максимальных значений 8÷9°С. Этот факт связывается с дополнительным выделением тепла из-за экзотермической реакции синтеза нитрида кремния.

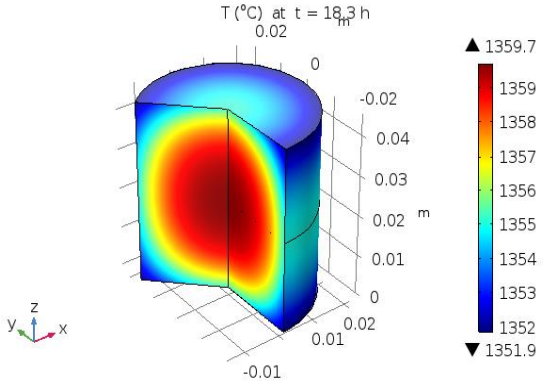


Рисунок 3.25 – Пространственное распределение температуры в изделии в момент времени *t*= 18,3 ч

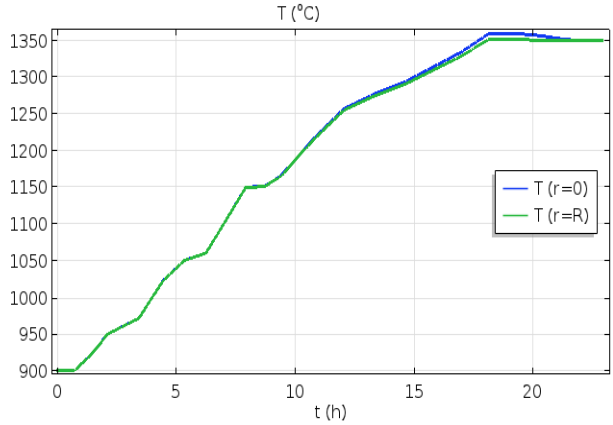


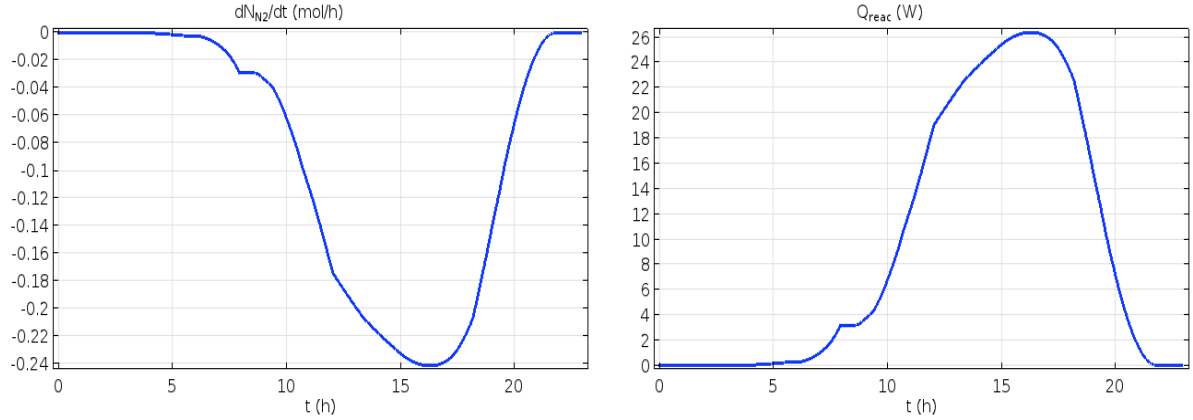
Рисунок 3.26 – Эволюция температуры на поверхности (зеленная кривая) и на оси (синяя кривая) цилиндрического изделия: максимальный перепад температуры (~9°С) наблюдается в момент времени t = 18,3 ч

На рисунке 3.27 соответственно показаны расчетные кривые скорости реакционного азотирования и мощности тепловыделения в цилиндрическом образце. Скорость реакционного азотирования увеличивается в направлении от поверхности к внутренним частям цилиндра и достигает наибольших значений в центре цилиндра это обусловлено, выделением дополнительного тепла во фронте экзотермической реакции.

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 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 (на рис. 3.21, выдержки в интервалах времени t=[2÷3]ч, [5÷6]ч, [8÷9]ч.), скорость реакционного

азотирования очень низкая. Это связывается с недостаточным диффузионным насыщением кристаллической решетки кремния атомами азота, обусловленное циклическим понижением давления азота до 1,25 атм в камере печи, которая через промежуток времени опять доводится до давления 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 (см.рис. 3.22). Из-за высокой теплопроводности нитрида кремния распределение температуры по всему сечению образца является практически однородным и процесс реакционного азотирования ограничивается только диффузионным перемещением атомов азота в кристаллический кремний.



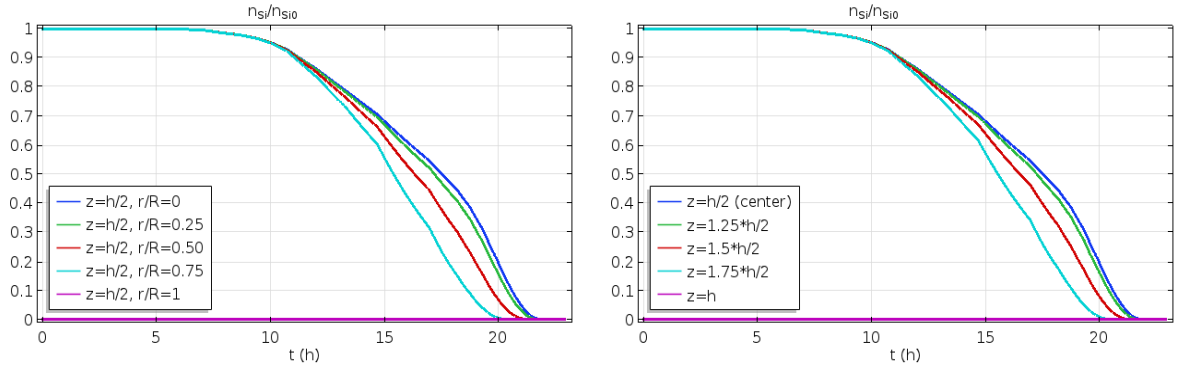
а) б)

Рисунок 3.27 – Временные зависимости скорости реакции азотирования кремния (а) и мощности тепловыделения (б) при реакционном спекании кремния в среде азота.

Если удлинить исходный размер цилиндрического изделия приблизительно в 4,44 раза, т.е. высоту цилиндра до h=20 см при том же значении радиуса R=2,15 см, то его удельная поверхность уменьшится на 25 %. Для этого случая, значения расчетов интенсивности потока диффундирующих атомов азота в кристаллический кремний уменьшаются в соответствующей пропорции при тех же значениях давления азота в камере электропечи. В результате увеличения объема изделия диффузионный процесс азотирования у поверхности и соответственно проникновение атомов азота в глубь объема изделия приводит к увеличению времени азотирования на 2 часа по сравнению с исходными размерами цилиндра h=4,5см.

При этом максимальный перепад температуры в изделии, возникающий за счет выделения экзотермического тепла в процессе реакции остается такой же и составляет ~9°C.

На рисунке 3.28 показано закономерность уменьшения относительного содержания не прореагировавших атомов кремния с азотом в цилиндрическом образце по радиальному (а) и аксиальному (б) направлениям в заданных точках цилиндра. Видно, что в интервале времени от15 до 22 часов выдержек, когда достигаются высокие температуры 1280-1350°С спекания количество не прореагировавших атомов кремния уменьшаются монотонно во всех заданных точках объема цилиндра. В центральных частях цилиндра темпы уменьшения относительного количества непрореагировавшего кремния заметно меньше, чем в приповерхностных областях цилиндра.



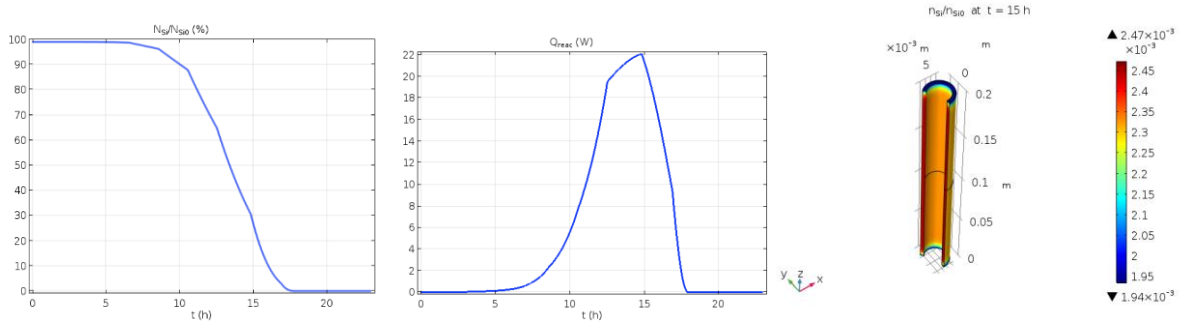
а) б)

Рисунок 3.28 - Эволюция относительной концентрации не прореагировавших атомов кремния в цилиндре (R=0,215 см, h=4,5 см) в разных точках радиальной (а) и аксиальной осей (б).

Также представляло интерес изучить влияние внешних параметров: температуры спекания, давления газа и размеров изделия на реакционный синтез нитрида кремния.

И так, в работе проведены и описаны трехмерные численные расчеты для ряда изделий применяемые в различных отраслях промышленности, в частности для тонкостенных и толстостенных изделий различной конфигурации, в частности: трубки, применяемые в качестве чехлов термопар; конусовидного усеченного стакана, применяемый в аффинаже драгметаллов; массивного тигля, который используется для выращивания полупроводникового монокристаллического кремния по методу Чохральского на КХМЗ «Астра» Кыргызской Республики; массивного болта, применяемый в качестве крепления экранов в высокотемпературных электропечах и другие. В связи с ограниченностью объема автореферата приведем коротко некоторые численные расчеты для тонкостенной трубки, применяемые в металлургии в качестве чехлов термопар. На рисунке 3.30 приведены результаты трёхмерных численных расчетов реакционного спекания для тонкостенной цилиндрической

трубки толщиной 3 мм, которая используется в качестве чехлов термопар. Численный анализ показал, что в момент времени реакционного спекания t=15,4часа (см. рис. 3.30 а) количество непрореагировавшего кремния с азотом составляет около 28% по объему кремниевого изделия. Кристаллохимическая реакция кремния с азотом сопровождается дополнительным выделением количества теплоты *Q*. В момент времени 14,7 ч. (см. рис. 3.30 б) наблюдается максимальное выделение тепла благодаря экзотермической реакции синтеза нитрида кремния и равна Q =4,4112x10^5 Дж. Этот факт однозначно подтверждает, о лавинообразном протекании синтеза нитрида кремния при этой температуре и в этот момент времени. При этом температура в процессе синтеза по всему объему тонкостенной цилиндрической трубки распределена практически равномерна, за исключением торцевых частей поверхности трубки, где температура на ~1°С выше, чем в объеме изделия.



а) б) в)

Рисунок 3.30 - Результаты численные расчетов для цилиндрической тонкостенной трубки соответственно с размерами внутреннего и внешнего радиусов R_1=1 см, R_2=1,3 см при температуре 1280°С в момент выдержки 15,4 часа: а – общее количество непрореагировавших атомов кремния с атомами азота; б– количество выделившегося тепла Q; в–пространственное перераспределение температуры по объему трубки.

Очевидно, это следует связывать с двумя факторами, во–первых очень высокой теплоотдачей нитрида кремния и, во-вторых, часть выделенной теплоты во фронте реакции идет как на дальнейшие диффузионные проникновения азота в кристаллический кремний с последующим реакционным образованием новых кристаллов нитрида кремния на новых участках, где еще не прореагировал кремний с азотом. При рабочей температуре спекания 1280°С, начиная с выдержки 5 часов и до 17,5 часов, количество непрореагировавшего кремния уменьшается быстрыми темпами – лавинообразно, а в интервале времени выдержек 17,5÷24 часа оставшийся кремний постепенно превращается в нитрид кремния по всему объему трубки. Таким образом, численный метод расчета диффузионно-реакционного азотирования кремния с кристалло-химическим превращением в нитрид кремния для различных тонкостенных

изделий толщиной от 0,3 до 0,6 см при заданном времени показывают в первом приближении схожесть результатов с небольшим отличием относительного содержания остаточного кремния в изделии не вступивших в реакцию с азотом.

Выводы по третьей главе. Рассмотрена кинетика реакционного спекания шаровидной частицы кремния в среде азота. Проведены численные расчеты кинетики реакционного синтеза нитрида кремния в цилиндрическом кремнии, в тонкостенных и толстостенных изделиях различной конфигурации. С помощью комплексной программы COMSOLmultiphysics-5.3 проведено численное решение нестационарных дифференциальных уравнений ФММ и выявлены закономерности влияния внешних факторов на процесс реакционного синтеза нитрида кремния.

ВЫВОДЫ

1.Разработана физико-математическая модель в виде трёх дифференциальных уравнений достоверно описывающая диффузионно-реакционный синтез нитрида кремния порошковых кремниевых изделий различной конфигурации (формы и размеров) в атмосфере азота.

2.Проведено приближенное аналитическое и численное решение нестационарных дифференциальных уравнений ФММ с помощью комплексной программы COMSOLmultiphysics -5.3.

3.Установлено, что первоначально синтез нитрида кремния происходит в областях у поверхностей изделий с монотонным фронтовым переходом вглубь к центру изделия. Изучены кинетические закономерности реакционного синтеза нитрида кремния у тонкостенных и толстостенных порошковых кремниевых изделий. С увеличением массы и объёма изделий кинетика реакционного образования нитрида кремния при одинаковых начальных условиях температурного режима реакционного спекания и давлении газа приводит к увеличению времени выдержки реакционного спекания до окончательного формирования нитрида кремния.

4. Численными расчетами выявлены эволюционные процессы диффузионного азотирования и реакционного формирования нитрида кремния, которые хорошо согласуются с экспериментом. Установлены закономерности влияния температуры реакционного спекания, давления газа в электропечи, а также размеров изделий, позволяющие управлять процессом реакционного спекания, т.е. в априори определять оптимальные значения длительности, скорости, интенсивности и равномерности протекания синтеза нитрида кремния.

5.Численные 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 ~2÷3 часа.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Сатаев, Л. О.** Модельные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для тонкостенных изделий [Текст] / Л. О. Сатаев //Бишкек: научный журнал ИФ им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР «Физика», 2021. -№1. – С.54-62. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47971351. – Загл. с экрана.
2. **Сатаев, Л. О.** Модельные расчеты реакционного спекания кремниевых изделий в атмосфере азота [Текст] / Л. О. Сатаев, Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев // Бишкек: научный журнал ИФ им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР «Физика», 2021. -№1. – С.43-53. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47971350. – Загл. с экрана.
3. **Сатаев, Л. О.** Влияние температуры, давления газа и внешних параметров изделия, на реакционный синтез нитрида кремния [Текст] / Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев, Л. О. Сатаев // Бишкек: научно-информационный журнал ИФ им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР «Материаловедение», 2020. - №2(34). – С.26-33. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45829129. – Загл. с экрана.
4. **Сатаев, Л. О.** Модельные расчеты реакционного синтеза нитрида кремния для толстостенных изделий [Текст] / Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев, Л. О. Сатаев //Бишкек: научно-информационный журнал ИФ им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР «Материаловедение», 2020. -№2(34). –С.33-41.– Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45829130. – Загл. с экрана.
5. **Сатаев, Л. О.** Особенности физико-математической модели реакционного спекания пористого порошкового кремниевого тела в среде азота [Текст] / Л. О. Сатаев, Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев, Н. Ж. Жеенбаев // Калининград: Вестник науки и образования Северо–Запада России, 2019. –Т.5. -№1. – С. 60-72. –Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38205790. – Загл. с экрана.
6. **Сатаев, Л. О.** Численные расчёты кинетики реакционного спекания сферической частицы [Текст] / Н. К. Касмамытов, Л. О. Сатаев, Н. Ж. Кайрыев // Калининград: Вестник науки и образования Северо–Запада России, 2018. –Т.4. -№4. – С.74-81.– Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36885009. – Загл. с экрана.

7. Сатаев, Л. О. Модельные исследования кинетики реакционного спекания полнотелых сферических частиц кремния в азоте [Текст] / Н. К. Касмамытов, Л. О. Сатаев, Н. Ж. Кайрыев // Калининград: Вестник науки и образования Северо –Запада России, 2018. –Т.4. -№3. – С.139-147. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36301301

8. Касмамытов, Н. К. Моделирование реакционного спекания частицы кремния сферической формы в атмосфере азота [Текст]/ Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев, Л. О. Сатаев// Бишкек: научный журнал ИФТПиМ НАН КР «Физика», 2017. -№1.- С.87-90.

9. Касмамытов, Н. К. Физико-математическое моделирование реакционного спекания кристаллического кремния в атмосфере азота [Текст]/ Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев, Л. О. Сатаев // Бишкек: научн. техн. журнал «Известия КГТУ им. И.Раззакова», 2016. - №3(39), ч. 1.–С.135-139. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27187817. – Загл. с экрана.

10. Сатаев, Л. О. Расчётные данные по формированию нитрида кремния в процессе реакционного спекания кремния в атмосфере азота [Текст]/ Л. О. Сатаев, Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев //Россия, Белгород: периодический научный сборник «Современные тенденции развития науки и технологий», 2016.- №4-1.– С.46-53. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25984617. – Загл. с экрана.

11. Касмамытов, Н. К. Двухмерная нестационарная модель реакционного спекания кремния в атмосфере азота [Текст] / Н. К. Касмамытов, Л. О. Сатаев, Н. Ж. Кайрыев.// М.: Европейский фонд инновационного развития.- Сб. труд. II- Международные научные чтения памяти С. Ковалевской. – 19 сент.- 2016. – С. 5-8. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26668537. – Загл. с экрана.

12. Касмамытов, Н. К. Численные расчёты процесса реакционного спекания кремния в атмосфере азота на основе двухмерной модели [Текст] / Н. К. Касмамытов, Л. О. Сатаев, Н. Ж. Кайрыев.// М.: Европейский фонд инновационного развития.- Сб. труд. II- Международные научные чтения памяти С. Ковалевской, 19 сент., 2016. –С. 8-15. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26668540. – Загл. с экрана.

13. Касмамытов, Н. К. Нано- и ультра структурированные нитридокремниевые материалы, полученные методом реакционного спекания [Текст] / Н. К. Касмамытов, Л. О. Сатаев// Астана: тезисы, сб. трудов XIII – Международной научной конференции «Физика твёрдого тела», посвящённой 20-летию ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, 26-28 апреля, 2016. – С.98.

Сатаев Лесбек Орынгалиевичтин «Кремний нитридин реакциялык бышырууну моделдик изилдөө» деген темадагы 01.04.07 – конденсирленген абалдын физикасы адистиги боюнча физика – математика илимдеринин кандидаты илимий даражасын изденип алуу үчүн жазылган диссертациялык ишинин

РЕЗЮМЕСИ

Түйүндүү сөздөр: реакциялык бышыруу, кремний, азот, кумайлык жасалгалар, азоттоо процесси, кремнийдин нитридин синтездөө, моделдөө, дифференциалдык теңдемелер, жакындатылган чыгарылыш, эсептөнүн сандык ыкмасы, кинетика, синтездөөнүн өзгөчөлүктөрү. **Изилдөөнүн объектиси**: Кремнийдин ар-кандай конфигурациядагы кумайлык жасалгаларын таза азоттун атмосферасында реакциялык бышыруу процессиндеги реакциялык синтез менен диффузиялык жылуулук – масса ташуу процессинин мыйзам ченемдүүлүктөрү. **Изилдөөнүн предмети**: Кремнийдин нитридин синтездөөнүн кинетикасына тышкы параметрлердин жана жасалгалардын өлчөмдөрүнүн жана формаларынын таасирин изилдөө. **Иштин максаты**: Кремнийдин ар-кандай конфигурациядагы кумайлык жасалгаларын азоттун атмосферасында реакциялык бышыруунун туруктуу эмес моделин иштеп чыгуу. Кремнийдин нитридин кристаллхимиялык синтездөөнүн кинетикалык мыйзам ченемдүүлүктөрүн аныктоо боюнча теориялык изилдөөлөрдү сандык эсептөөр аркылуу жүргүзүү. **Изилдөө ыкмалары**: теориялык жана математикалык физиканын, дифференциалдык теңдемелер теориясынын ыкмаларын, теңдемелерди аппроксимациялоо жана аларды итерациялык чыгаруу ыкмаларын пайдалануу менен колдонуп, сандык эсептөөлөрдү жүргүзүү. **Алынган натыйжалар жана алардын илимий жаңылыгы**: Жогорку температурада кремнийди азоттун атмосферасында бышыруу учурунда, кремнийди диффузиялык азоттону баяндоо үчүн кремнийдин нитридин реакциялык синтездөөнүн физика-математикалык модели биринчи жолу иштеп чыгарылды. Кремнийдин ар-кандай конфигурациядагы көзөнөктүү жасалгаларын азоттун атмосферасында реакциялык азоттоо процессинин кинетикасын, Кнудсендик диффузияны эске алуу менен сандык эсептөөлөр биринчи жолу жүргүзүлдү. Кремнийдин кумайлык жасалгаларын азоттук атмосферада бышыруу процессиндеги газ-катуу заттык реакциясы компьютерде ортомчулук моделди колдонуу менен ишке ашырылды. Кремнийдин нитридин реакциялык синтездөө процессинин кинетикалык мыйзам ченемдүүлүктөрү калың жана жука капталдуу жасалгалар үчүн жүргүзүлдү. Кремнийдин нитридин реакциялык синтездөөнүн жүрүшүнүн берилген температура жана реакциялык бышыруунун узактыгы үчүн, азоттун электр мешиндеги басымынан өзгөрүүсүнө, жасалгалардын конфигурациясына жана өлчөмүнө карата узактыгынын, ылдамдыгынын жана интенсивдүүлүгүнүн маанилери аныкталды.

Колдонуу чөйрөсү: Иштин натыйжалары нитриддик керамиканы алуу учурунда реакциялык бышыруунун оптималдык режимин иштеп чыгуу үчүн керамикалык материал таануу аймагында колдонулат.

РЕЗЮМЕ

диссертации Сатаева Лесбека Орынгалиевича на тему: «Модельные исследования реакционного спекания нитрида кремния» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 физика конденсированного состояния

Ключевые слова: реакционное спекание, кремний, азот, порошковые изделия, процесс азотирования, синтез нитрида кремния, моделирование, дифференциальные уравнения, приближенное решение, численный метод расчета, кинетика, особенности синтеза.

Объект исследования – закономерности диффузионного тепломассопереноса с реакционным синтезом в процессе спекания кремниевых порошковых изделий различной конфигурации в атмосфере чистого азота.

Предмет исследования – влияние внешних параметров и конфигурации изделий (размеры и форма) на кинетику синтеза нитрида кремния.

Цель работы – разработка нестационарной модели реакционного спекания порошковых изделий кремния различной конфигурации в атмосфере азота. Проведение теоретических исследований по выявлению кинетических закономерностей кристаллохимического синтеза нитрида кремния методом численных расчетов.

Методы исследования – численные расчеты с применением методов теоретической и математической физики, теории дифференциальных уравнений с использованием методов аппроксимации уравнений и их итерационного решения.

Полученные результаты и их новизна – впервые разработана физико-математическая модель реакционного синтеза нитрида кремния для описания диффузионно-реакционного азотирования кремния при высоких температурах спекания кремния в атмосфере азота. Проведены численные расчеты кинетики процесса реакционного азотирования пористых кремниевых изделий различной конфигурации в атмосфере азота с учетом кнудсеновской диффузии. Проведена компьютерная реализация газо-твердотельной реакции в процессе спекания порошкового кремниевого изделия в атмосфере азота с применением так называемой промежуточной модели. Определены кинетические закономерности процесса реакционного синтеза нитрида кремния для толстостенных и тонкостенных изделий. Выявлены значения длительности, скорости, интенсивности протекания реакционного синтеза нитрида кремния для заданных температур и времен выдержек реакционного спекания, от изменений давления азота в электропечи, от конфигурации и размеров изделий.

Область применения – результаты работы будут применятся в области керамического материаловедения при разработке оптимальных режимов реакционного спекания при получении нитридной керамики.

ABSTRACT

the dissertation of candidate Satayev Lesbek Orngalievich on "Model studies of the reactionary sintering of silicon nitrid" for the degree in mathematics and physics 01.04.07 and physics of condensed state as specialization.

Key words: reactionary sintering, silicon, nitrogen, powder products, nitrogen process, silicon nitride synthesis, modeling, differential equations, approximate solution, numerical method of calculation, kinetics, synthesis features.

Object of Research is the regularity of diffusion heat-mass transfer with reactionary synthesis in the process of sintering silicon powder products of different configurations in the atmosphere of pure nitrogen.

Subject of the Research is the influence of external parameters and configuration of products (size and shape) on the kinetics of silicon nitrid synthesis.

The purpose of the work is the development of a non-stationary reactionary sintering model of silicon powder products of different configurations in the nitrogen atmosphere. Theoretical studies to identify kinetic patterns of crystalochemical synthesis of silicon nitrids by numerical calculations.

Obtained results and thei novelty - for the first time, a physical and mathematical model of the reactionary synthesis of silicon nitrid is developed to describe the diffusion-reactionary nitrogenization of silicon at high temperatures of silicon sintering in the nitrogen atmosphere. Numerical calculations of kinetics of the process of reactionary nitrogenization of porous silicon products of different configurations in the nitrogen atmosphere, taking into account knudsen diffusion were conducted. Computer implementation of the gas-solid reaction in the process of sintering powdered silicon product in the nitrogen atmosphere using the so-called intermediate model was carried out. Kinetic patterns of the process of reactionary synthesis of silicon nitride for thick-walled and thin-walled products have been defined. The values of duration, speed, intensity of reactionary synthesis of silicon nitride for specified temperatures and times of reaction sintering exposure, from changes in nitrogen pressure in the electric furnace, from the configuration and size of the products have been revealed.

Scope of application - results of the work will be used in the field of ceramic material science to develop optimal modes of reactionary sintering when obtaining nitride ceramics.

Сатаев Лесбек Орынгалиевич

Модельные исследования реакционного спекания нитрида кремния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Формат 60x84/16. Офсетная бумага.
Объем 1,5 п.л. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «Мега Формат»