

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 541.1+541.451:546. 631.832

СТРОГОВА
Александра Сергеевна

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ
НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (электроника)

Минск 2011

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель **Ковалевский Александр Адамович**, канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории «Нанофотоника» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Официальные оппоненты: **Пантелеенко Федор Иванович**, д-р техн. наук, профессор, первый проректор учреждения образования «Белорусский национальный технический университет».
Урбанович Владимир Степанович, канд. физ.-мат. наук, зав. лаборатории тугоплавкой керамики и наноматериалов государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Оппонирующая организация Открытое акционерное общество «Интеграл».

Защита состоится «24» ноября 2011 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Микро- и наноструктурированные порошки находят широкое применение – от медицины до новых компьютерных технологий. Сегодня главное направление приложения научных и практических усилий – это создание новых и поиск среди существующих наноматериалов материалов, обладающих многофункциональными свойствами, например сочетанием быстрых окислительных и восстановительных реакций, а также возможностью управления совершенством состава и структуры с помощью различного рода обработок.

Особенностью нанодисперсных (НД) порошков в отличие от микродисперсных (МД) являются размерные эффекты, определяющие различия их свойств, таких, как механические, электрические, магнитные, термические и химические. Такие порошки способны при определенных условиях генерировать тепловую энергию в результате горения термиком и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), что востребовано во многих отраслях промышленности.

В этом плане особый интерес представляют порошки кремния (ПК) – особая морфологическая форма кремния, получаемая в результате помола полупроводникового монокристаллического или поликристаллического кремния, разложения кремнийсодержащих компонентов, например моносилана, и характеризующаяся наличием микро- и наночастиц с нарушенной кристаллической решеткой. В зависимости от исходного состава частиц порошка при помоле и условий термического разложения кремнийсодержащих компонентов (моносилана, дисилана) можно получить разную степень дисперсности ПК, определяющую их свойства и сферы использования.

В связи с потребностью в увеличении количества и ассортимента материалов, способных при определенных условиях выделять большое количество тепловой энергии возникла необходимость рассмотреть ПК. С одной стороны, неограниченной сырьевой базы кремния и вторичного сырья – отходов пластин кремниевых полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, что позволит создать в процессе быстрого окисления диэлектрические подложки, в результате СВС – оксинитриды, нитриды, оксиды, силициды, термики как результат горения сложных смесей. С другой стороны, использовать порошки при разложении воды, накоплении и хранении водорода. Следует отметить, что исследований в этой области на должном уровне до настоящего времени не проводилось.

Наноматериалы на основе НД и МД ПК с заданной дисперсностью представляют собой уникально организованные твердотельные дисперсные системы с управляемой на наноразмерном масштабе структурой. Разработка таких материалов открывает перспективы для реализации на их основе микро- и макроак-

кумуляторов водорода. Разработка таких твердотельных накопителей водорода позволит создать элементную базу под микро-, мини- и макрозаправочные автостанции и устройства двойного назначения, востребованные на внутреннем и внешнем рынках высоких технологий. Поиск областей рационального использования порошков кремния продолжается.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертационной работы утверждена Советом учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (протокол № 4 от 22.12.2006 г.) и соответствует подразделу 8.4 «Новые композиционные материалы на основе металлов, керамики и углерода, нано- и микроструктурированные материалы и способы их синтеза, нанотехнологии, моделирование и создание адаптивных материалов» приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь 19 апреля 2010 г. № 585.

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках заданий Государственных комплексных программ научных исследований «Нанотех» – «Исследовать особенности и установить фундаментальные закономерности процессов быстрого окисления порошкового кремния» (2006–2010 гг., № ГР 20061035); ГПКНИ «Тепловые процессы» – «Исследовать особенности и установить фундаментальные закономерности процессов формирования наноструктурированных порошков и их способности сохранять и генерировать водород» (2006–2010 гг., № ГР 20061037); – гранта Министерства образования «Твердотельные элементы на основе микро- и наноструктурированных порошков для хранения водорода» (ГБЦ № 09-3107, № ГР 20090517, 2009 г.); гранта молодых ученых Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Исследование особенностей воспламенения и горения нано- и микродисперсных порошков кремния» (2009–2011 гг., № Т09М-054).

Цель и задачи исследования

Основной целью диссертационной работы является – установление закономерностей формирования структуры и свойств НД ПК, получаемых механическим измельчением отходов монокристаллического кремния и его последующей химической обработкой, для миниатюрных источников тепловой энергии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ состояния исследований по получению и свойствам нанодисперсного порошка кремния.
2. Разработать методику получения нанодисперсного порошка кремния механическим измельчением отходов монокристаллического кремния с его последующей химической обработкой.
3. Исследовать закономерности окисления нанодисперсного порошка кремния.
4. Исследовать закономерности разложения воды на нанодисперсных порошках кремния.
5. Исследовать закономерности аккумуляирования водорода на нанодисперсных порошках кремния.
6. Разработать рекомендации по использованию нанодисперсного порошка кремния в миниатюрных источниках тепловой и в преобразователях тепловой энергии в электрическую.

Объектом исследования являлись микро- и нанодисперсные ПК, полученные механическим и последующим химическим измельчением отходов пластин кремниевых полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Предмет исследования – создание НД ПК, его состав, структура, свойства; процессы окисление ПК, разложение водой и аккумуляирование водорода ПК.

Положения, выносимые на защиту

1. Механическое измельчение отходов монокристаллического кремния в вихревом потоке струйной мельницы, затем в планетарно-шаровой мельнице в атмосфере аргона позволяет получать частицы кремния с размерами 100–500 нм; их последующая химическая обработка в водном растворе $HNO_3:HF:CH_3COOH = 2:7:2$ или в 30 %-ных водных растворах KOH или $NaOH$ обеспечивает формирование частиц монокристаллического кремния размером 30–70 нм сферической или пирамидальной формы в зависимости от кристаллографической ориентации исходных пластин кремния.
2. Скорость окисления нанодисперсных частиц кремния наряду с температурой и составом газовой среды определяется отношением площади поверхности частиц к их объему, о чем свидетельствует увеличение энергии активации процесса окисления от 190 кДж/моль для сферических частиц размером менее 70 нм до 204 кДж/моль для сферических частиц размером более 400 нм.
3. Наличие в порошке нанодисперсного кремния твердых окислителей, таких, как S , $KClO_4$, $S + KClO_4$ и металлов с высокой теплотой сгорания, инициирует экзотермические реакции, приводящие к тепловому взрыву порошка и синтезу новых материалов (оксидов, силицидов, нитридов) после его предварительного нагрева до 1073 К на воздухе.
4. Введение воды в порошок нанодисперсного кремния, содержащего гидроксиды щелочных металлов, при комнатной температуре инициирует эк-

зотермические реакции, приводящие к выделению $0,37 - 0,40 \text{ дм}^3/\text{с}$ водорода в расчете на 1 г-моль кремния.

5. Аккумулирование водорода нанодисперсных порошков кремния при температуре менее 273 К происходит по механизму физической адсорбции, в области температур 373–623 К по механизму химической адсорбции, при этом максимальная водородосорбционная емкость порошков при 623 К достигает 4 масс. %, а при аккумулировании в водородной плазме достигает 5,2 масс. %.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя заключается в проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов, разработке методологии выбора размера частиц НД и МД ПК исследуемых образцов при их использовании в процессах быстрого окисления, процессах восстановления воды, плазменном наводороживании и последующем извлечении водорода из образцов на основании экспериментальных данных, а также обосновании основных положений и нового научного направления – нанотехнологии и наноматериалы ПК.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных конференциях и форумах: VI Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2008 г.); Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, 2007 г., 2009–2010 гг.); 18-я Международная крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, Крым, Украина, 2008 г.); XIII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи» (Минск, Республика Беларусь, 2008–2009 гг.); Московская конференция конкурс молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2009» (Москва, Россия, 2009 г.); Международный форум студенческой и учащейся молодежи «Первый шаг в науку – 2009» (Минск, Республика Беларусь, 2010 г.); Международная научно-техническая конференция и молодежная школа-семинар «Нанотехнологии – 2010» (Дивноморье, Россия, 2010 г.); Proceedings of the International Conference Nanomeeting (Physics, Chemistry and Application of Nanostructures) (Минск, Республика Беларусь, 2009 г., 2011 г.); IX Белорусско-российская научно-техническая конференция «Технические средства защиты информации» (Минск, Республика Беларусь, 2011 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 28 печатных работ, в том числе 11 статей в рецензируемых научных журналах, 1 статья в научном сборнике, 9 статей в сборниках трудов международных конференций, 5 тезисов докладов.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 5,8 авторских листов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и пяти приложений.

Первая глава содержит обзор литературы по проблеме. Во второй главе изложены методики получения НД различными способами, определения состава и структуры ПК, температуры горения, обработки и насыщения порошков водородом. В третьей главе приведены результаты исследований закономерностей и характерных особенностей быстрого окисления НД и МД порошков полупроводникового кремния в газовой среде; определены составы оксидов по ИК-спектрам и закономерности изменения их диэлектрической прочности в зависимости от условий окисления. В четвертой главе рассмотрены особенности восстановления (разложения) воды в НД ПК, изучены закономерности и определены особенности теплового режима при синтезе водорода в результате разложения воды. В пятой главе изложены принципы и закономерности аккумуляирования водорода в ПК, изучены закономерности насыщения водородом ПК в плазме ВЧ-разряда, предложен механизм аккумуляирования водорода при плазменном стимулировании.

Общий объем диссертационной работы составляет 167 страниц, в том числе 107 страниц основного текста, 78 рисунков на 61 странице, 4 таблицы на 4 страницах, библиографический список из 139 источников на 11 страницах (из которых 28 авторских) и пять приложений на 5 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и в общей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цели и задачи исследований, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации полученных результатов, их опубликованности, а также о структуре и объеме диссертации.

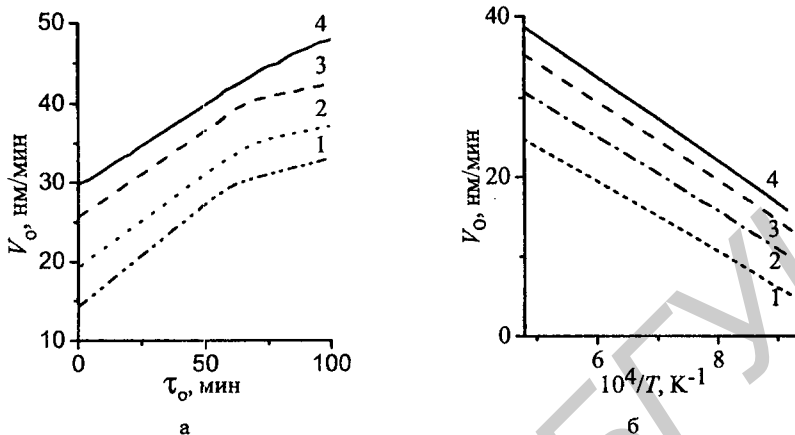
В первой главе дан обзор литературных источников, посвященных исследованиям по использованию современных методов промышленного получения НД порошков, в том числе и ПК. Рассмотрены основные материалы,

применяемые для разложения воды в различных порошках, и определено процентное соотношение приготовления рабочих составов. Акцентировано внимание на том, что НД и МД порошки металлов и неметаллов вводятся в состав гетерогенных конденсированных систем, используемых в качестве твердых топлив в двигателях ракетно-космических комплексов, газогенераторах, системах пожаротушения и других технических устройствах, в качестве металлического горючего, а также как инициаторы процесса горения термиком и СВС. Основными характеристиками и требованиями к ПК, являются определение химического и гранулометрического состава, а также структура частиц. Решение такой задачи позволит определить закономерности и особенности процесса окисления порошков, процесса разложения воды до водорода, а также даст возможность рассматривать ПК как наноматериал для накопления и хранения водорода. Существует однозначное мнение, что благодаря неограниченным ресурсам, высокой энергонасыщенности, технологической гибкости и экологической чистоте процессов преобразования энергии с участием водорода его следует рассматривать как наиболее перспективный энергоноситель. Обосновано использование кремния как функционального материала в процессах быстрого окисления при получении диэлектрических керамических материалов и при получении водорода в результате разложения воды, а также для его накопления и хранения.

Во второй главе изложена методика получения ПК различными физико-химическими способами: механическим измельчением, химическим утонением частиц. Определены размеры частиц и состав порошка, описаны процессы прессования и последующей химической обработки. Рассмотрен процесс окисления порошков в проточной системе и на воздухе, исследовано разложение воды на порошках, а также их насыщение водородом.

В третьей главе приведены результаты исследований закономерностей и характерных особенностей процесса быстрого окисления НД порошков по сравнению с аналогичным процессом для МД полупроводникового кремния в проточной системе в среде сухого и влажного кислорода. Определены закономерности окисления порошков кремния в газовой среде и на воздухе, составы оксидов по ИК-спектрам и закономерности изменения их диэлектрической прочности в зависимости от условий окисления, а также исследована динамика горения ПК.

Данные, полученные в результате исследования процесса быстрого окисления ПК, представлены зависимостью скорости окисления (V_0) различных по способу получения, конфигурации и размеру частиц порошка от времени, т.е. приведена кинетика процессов окисления (рисунок 1).



а: 1 – монокристаллический кремний; 2, 4 – сферическая конфигурация кремния, 3 – пирамидальная конфигурация кремния;
 б: 1 – монокристаллический кремний; 2 – НД ПК размером 20–50 нм, 3, 4 – МД ПК размером 400–1000 нм

Рисунок 1 – Закономерности изменения скорости окисления ПК во времени (а) и в зависимости от температуры подложки (б)

Следует отметить, что для МД и НД порошков с пирамидальной конфигурацией частиц (кристаллитов), полученных в результате помола отходов полупроводникового кремния, и товарного монокристаллического кремния (МКК) наблюдается абсолютно идентичный характер зависимости скорости формирования слоя оксида кремния (ОК) от температуры. В противоположность этому характер зависимости скорости окисления от температуры для НД ПК, полученных в результате разложения моносилана в ВЧ-плазме, и МД порошков полученных механическим измельчением со сферической конфигурацией частиц значительно различается.

На рисунке 1, б представлены кривые для расчета энергии активации по уравнению Вант-Гоффа – Аррениуса. Установлено, что энергия активации процесса окисления МКК составляет 191,52 кДж/моль, мелкозернистого – 189,6 кДж/моль, крупнозернистого с пирамидальной и сферической конфигурациями кристаллитов 204 и 191,52 кДж/моль соответственно. При расчете энергии активации при образовании соединения кремния с кислородом необходимо разорвать химическую связь $Si-Si$, энергия которой равна 187,6 кДж/моль, и образовать более прочную связь $Si-O$. Для данного случая более высокая скорость окисления порошков кремния по сравнению со скоростью окисления МКК обусловлена тем, что граничная поверхность зерен является скоплением ростовых дефектов, таких, как дислокации и дефекты упаковки. Дефекты в сформированном слое оксида на начальном этапе окисления вызывают нару-

шение всего термодинамически равновесного процесса окисления и оказывают доминирующее влияние на процесс образования локальных электронных состояний ОК и границ раздела. Дефекты ОК являются основными каналами, по которым происходит перенос окислителя в структуре «мелкодисперсный ПК – ОК».

ИК-спектры пленок ОК, сформированных в процессе окисления МКК (кривая 1, рисунок 2), МД ПК (400–1000 нм) с пирамидальной конфигурацией (кривая 3, рисунок 2), НД ПК (20–50 нм) со сферической конфигурацией в сухом кислороде (кривая 2, рисунок 2) и со сферической конфигурацией частиц (кривая 4, рисунок 2) во влажном кислороде характеризуются полосами поглощения на частотах 900–1100 см^{-1} , отвечающих групповым колебаниям связи Si–O, что является подтверждением образованием диоксида кремния в газовой фазе.

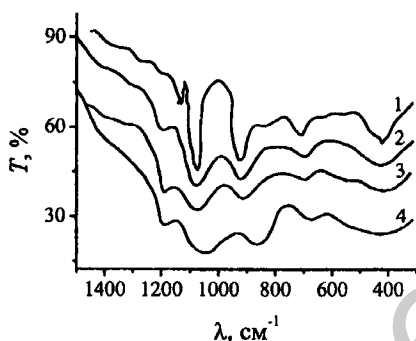
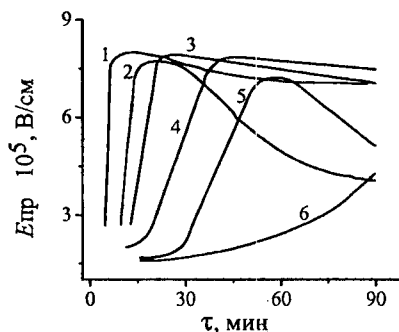


Рисунок 2 – ИК-спектры пленок оксида кремния

На ИК-спектрах пленок, сформированных в процессе окисления МД и НД порошков, наблюдаются уменьшение интенсивности и увеличение уширения основной полосы поглощения на частоте 1100 см^{-1} с ростом размера МД и НД частиц и переходом конфигурации кристаллитов от сферической к пирамидальной (см. кривые 2–4, рисунок 2). По тому насколько больше ширина и меньше интенсивность основной полосы поглощения для пленок ОК, сформированных в процессе окисления МД и НД ПК, по сравнению с основной полосой для оксида, сформированного в процессе окисления МКК, можно судить, насколько эти оксиды совершенны по составу. С повышением температуры окисления состав оксидов, сформированных в процессе окисления порошков кремния, приближается к составу оксидов, полученных в процессе окисления МКК, но уступает по качеству (рисунок 3), о чем свидетельствует величина диэлектрической прочности оксидов. Изучение особенностей процесса окисления МД и НД ПК показано, что эти материалы чувствительны к условиям окисления, при этом размерный фактор и конфигурация зерен порошков являются определяющими.

С повышением температуры окисления состав пленок, сформированных в процессе окисления ПК, приближается к составу ОК, полученных в процессе окисления МКК. Снижение диэлектрической прочности при дальнейшем увеличении времени окисления происходит из-за интенсивного развития остаточных механических напряжений в оксиде, вызванных структурными превраще-

ниями в нем и появившимися кристаллическими областями кристобалита со скоплениями в них и на их границе мелких пор.



1, 2 – $T = 1420$ К; 3, 5 – $T = 1270$ К;
4, 6 – $T = 1173$ К

Рисунок 3 – Зависимость диэлектрической прочности оксида кремния от температуры

ия СВС. Процесс горения порошков полностью определяется их физико-химическими свойствами и свойствами твердых окислителей. Критическим фактором, влияющим на процесс горения порошков, является размер (дисперсность) таких частиц, изменение которых может влиять на динамику процесса горения. На основании экспериментальных и расчетных данных проведено исследование динамики процесса быстрого окисления МД и НД ПК на воздухе. Динамику процесса быстрого горения обоих типов образцов исследовали, используя навеску порошка в 1000 мг. Процесс горения порошков фиксировали от начала воспламенения до их полного сжигания, одновременно определяя температуру пламени на различных этапах процесса горения с помощью термомпар и пирометрических измерений. На рисунке 4, а–г представлена динамика горения МД ПК. Температура в зоне горения достигает 1800–2273 К, в зависимости от твердого окислителя, т.е. максимального значения, при котором происходит экзотермическая реакция СВС (рисунок 5).

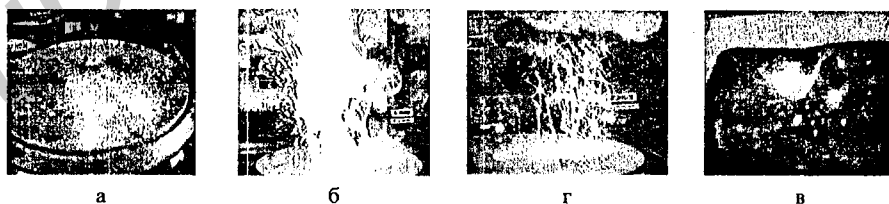
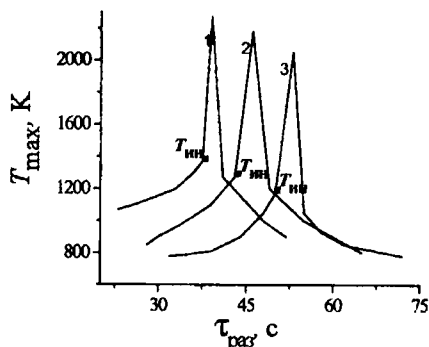


Рисунок 4 – Динамика горения МД ПК

С целью оценки теплотворной способности материалов (включая кремний) рассчитаны тепловые эффекты (теплоты сгорания) ряда металлов, оксидов и гидридов в сочетании с МД и НД ПК как наиболее пригодными с точки зрения создания на их основе источников тепловой энергии. ПК, удовлетворяющие экологическим требованиям, дешевые, имеющие практически неограниченную сырьевую базу, характеризующие малым временем воспламенения и практически полным отсутствием агломерации частиц в зоне горения, являются перспективными для получения термиком и проведен

Для смесей, в состав которых входит МД порошки с однородным гранулометрическим составом, при горении установлено появление скоростной вспышки, сопровождающейся тепловым взрывом и последующим СВС.



1 – $Si + KClO_4 + S$; 2 – $Si + KClO_4$; 3 – $Si + S$

Рисунок 5 – Термограммы саморазогрева МД ПК в смесях с твердыми окислителями

Изменение в динамике горения МД и НД ПК, что подтверждает значимость размера частиц порошков кремния в процессе горения.

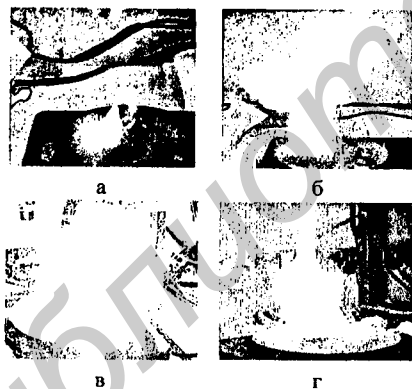
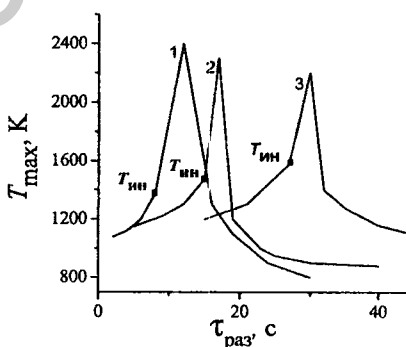


Рисунок 6 – Динамика процесса горения НД ПК

На рисунке 6 представлена динамика горения НД ПК в смесях с твердыми окислителями – перхлоратом калия ($KClO_4$) и серой (S). Характерная газодинамика говорит о высокой интенсивности и скорости горения, приводящих к возникновению восходящей струи и торoidalного термика (рисунок 7). Таким образом, произошел процесс СВС с образованием новых продуктов. Поскольку структура термика газодинамически устойчивая, она сохраняется на последующих стадиях. В результате проведенных исследований установлено различие



1 – $Si + KClO_4 + S$; 2 – $Si + KClO_4$; 3 – $Si + S$

Рисунок 7 – Термограммы саморазогрева НД ПК в смесях с твердыми окислителями

Горение МД и НД порошков кремния с твердыми окислителями проходит в несколько стадий, таких, как низкотемпературные (~1683 К) и высокотемпературные (~ 2400 К). Повышение температуры в процессе горения ПК обусловлено СВС, в результате которого формируются нитриды, оксинитриды, оксиды кремния (в зависимости от состава порошковой смеси).

Четвертая глава посвящена изучению особенностей восстановления (разложения) воды до водорода на МД и НД ПК. Изучены особенности теплового режима сорбции и диссоциации воды, процесс синтеза водорода в результате разложения воды.

Впервые проведены исследования процессов адсорбции воды на МД и НД ПК. Для НД кремния характерным механизмом адсорбции является моно- и полимолекулярная адсорбция, а для МД – капиллярная адсорбция вдоль границ частиц. Экспериментально определены величины и интегральные теплоты адсорбции воды на МД и НД ПК.

Из рисунков 8 и 9 очевидно, что при протекании процессов адсорбции в условиях стационарного атмосферного давления количество воды в МД и НД ПК зависит от температуры и размера частиц порошка.

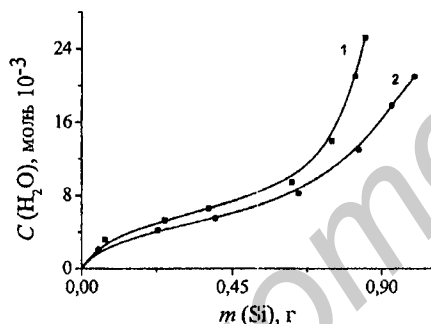


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции воды на НД ПК

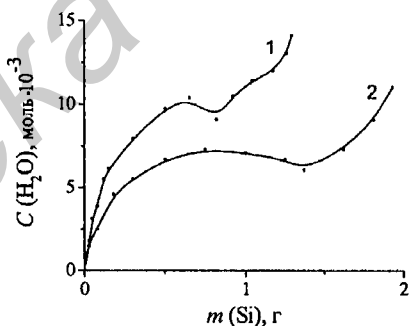


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции воды на МД ПК

Проведенные исследования по оценке влияния термической обработки на насыщение МД и НД ПК различной дисперсности показали, насколько в условиях прессования температура влияет на насыщение спрессованного порошка кремния водородом (рисунок 10). Повышение температуры термообработки в процессе прессования от 1350 до 1550 К способствует как уплотнению, так и спеканию порошков и соответственно приводит к снижению сорбционной емкости (способности) спрессованного материала до 9 – 10 %. Такую зависимость сорбционной емкости порошков от температуры гидрирования можно объяснить размерным эффектом.

Проведен цикл исследований по оценке эффективности процесса разложения воды до водорода при комнатной температуре на ПК. В результате проведенных исследований установлено, что при комнатной температуре протекает реакция $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{SiO}_2$.

Реакция зависит от исходной температуры и размера частиц ПК и протекает крайне медленно. Скорость ее течения уменьшается с понижением температуры до 277 К и увеличением размера частиц, т.е. температуры, при которой вода достигает своей максимальной плотности. Эффективность реакции значительно повышается в процессе развития экзотермических реакций при разложении воды, при которых разогрев ПК происходит до температуры выше 373 К (рисунок 11).

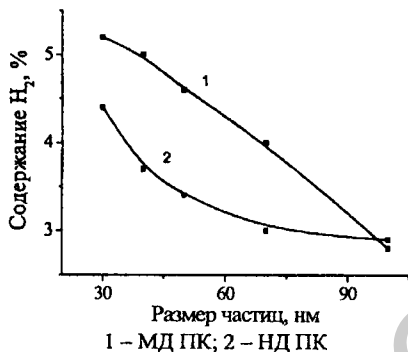


Рисунок 10 – Зависимость накопления водорода в спрессованных ПК от размера частиц

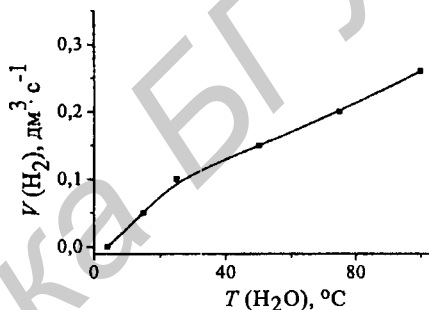


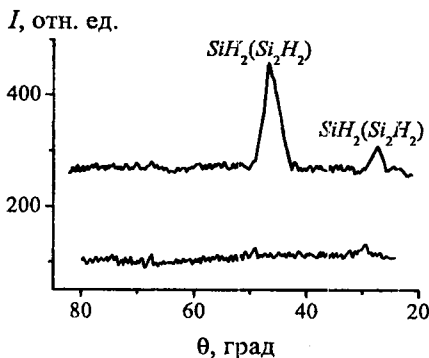
Рисунок 11 – Зависимость скорости образования водорода от исходной температуры воды в процессе восстановления на НД ПК

В результате проведенных исследований отмечено, что для НД порошков наблюдается совершенно отличный характер изменения скорости образования водорода в процессе разложения воды по сравнению с аналогичным параметром для МД ПК. Увеличение размера наночастиц кремния от 30 до 70 нм приводит к росту скорости образования водорода с 0,1 до 0,3 дм³·с⁻¹, в то время как переход на микроуровень (100–5000 нм) приводит к незначительному росту скорости образования водорода – с 0,30 до 0,40 дм³·с⁻¹.

В пятой главе рассмотрены принципы и особенности наводороживания и аккумуляирования водорода в ПК; изучены закономерности насыщения водородом порошков кремния в плазме ВЧ-разряда; рассмотрен механизм аккумуляирования водорода при плазменном стимулировании.

Исследован процесс внедрения водорода в МД и НД ПК при термическом воздействии. Водород, поступающий в объем МД и НД ПК в области температур 373 – 723 К за счет диффузионного процесса, может реагировать не только

с атомами кремния с образованием гидридов типа SiH_2 , но и с образующимися гидридами неактивных радикалов типа Si_2H_4 , Si_2H_6 (рисунок 12).

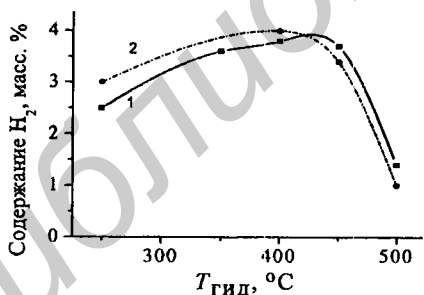


1 – МД ПК; 2 – НД ПК

Рисунок 12 – Дифрактограммы гидрированных МД и НД ПК

Следовательно, исходный МД и НД ПК полностью гидрируется на поверхности границ зерен до своих равновесных состояний, а при наводороживании МД и НД ПК принимают участие и активные центры, возникающие при внедрении водорода. Это атомы и радикалы H , Si^{2+} , SiH_2 , SiH_3 и т.п. Процесс гидрирования проходит в две стадии: при температуре до 723 К и выше 723 К. За оптимальную температуру гидрирования принимается температура равная 673 К, при которой достигается максимальная подвижность атомов

кремния при формировании гидрида (рисунок 13). Характер температурной зависимости скорости накопления водорода в МД и НД ПК указывает на смену механизма транспорта водорода, а именно, на наличие его оттока из объема порошка кремния. С целью повышения массового содержания водорода в объеме порошка исследован процесс внедрения водорода в НД и МД ПК в плазме в зависимости от величины парциального давления водорода, размера частиц и от мощности ВЧ-разряда. Установлено, что при увеличении мощности ВЧ-разряда количественное содержание сорбируемого водорода повышается (рисунок 14).



1 – НД ПК; 2 – МД ПК

Рисунок 13 – Накопление водорода в ПК в зависимости от температуры гидрирования

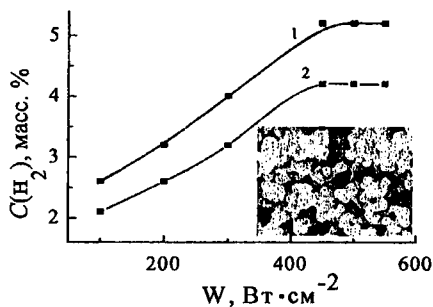


Рисунок 14 – Зависимость сорбции водорода НД ПК при плазменном стимулировании

Полученные результаты свидетельствуют о более эффективном взаимодействии порошков кремния с активными радикалами водорода в объеме реакционной камеры при плазмохимическом стимулировании.

В приложениях представлены акты использования и внедрения: в филиале «Транзистор» ОАО «Интеграл» (Минск); ОХП НИИ ИП (Минск); акт внедрения в ООО «Техносоюзпроект» (Минск) и 2 акта внедрения результатов НИР в учебный процесс учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что химический, гранулометрический состав и структура частиц порошка кремния определяются способом получения порошков [5-А, 6-А, 8-А, 9-А-11-А, 25-А]. Предложен и реализован простой и эффективный способ стабилизации гранулометрического состава нанодисперсного порошка кремния, который заключается в использовании при измельчении исходных частиц порошка размером ≤ 50 мкм. Установлено определяющее влияние размера исходных частиц на структурные свойства и состав порошка кремния. Разработана методика измельчения порошка кремния нанометрового размера – механическое измельчение с последующей химической полировкой [1-А, 2-А, 10-А]. Впервые изучены химический и гранулометрический составы и структура порошков кремния, полученных в результате отходов кремния полупроводникового производства.

2. Скорость окисления нанодисперсных порошков кремния с пирамидальной конфигурацией частиц, полученной в результате измельчения (помола) пластин полупроводникового кремния, в 8–12 раз больше, чем скорость окисления монокристаллического кремния, а диэлектрическая прочность ($E_{пр}$) приближается к $E_{пр}$ классического диоксида кремния, что расширяет сферу использования нанодисперсного порошка кремния, в частности, в электронной технике. Показано, что особенности окисления микро- и нанодисперсного порошка кремния могут быть использованы для решения энергетической проблемы – вторичного использования отходов полупроводникового кремния [3-А].

Построена модель процесса окисления порошков кремния с учетом основных свойств оксида кремния, сформированных в процессе окисления мелкодисперсного порошка кремния в сухом кислороде и парах воды (во влажном кислороде). Разработан двухстадийный механизм быстрого окисления (горения) порошковых материалов. На первой стадии происходит окисление поверхности частицы (зерна) с образованием химической связи между ее атомами и атомами окислителя вплоть до формирования сплошной пленки. В пленках они служат стоковыми каналами, по которым окислитель проникает к границе «кремний – оксид кремния», и продолжает процесс объемного окисления

[18–А]. На второй стадии многостадийный процесс горения как микродисперсных, так и нанодисперсных порошков с твердыми окислителями характеризуется характеристическим временем каждой стадии, инициирующей и максимальной температурой. Для смесей порошков кремния с однородным гранулометрическим составом при горении с твердыми окислителями (температура инициирования от 973 до 1273 К) характерен скачок температуры, т.е. возникновение теплового взрыва в результате экзотермических реакций и образований самораспространяющегося высокотемпературного синтеза новых веществ [17–А, 27–А]. Сжигание свободно насыпных МД и НД ПК приводит к полному превращению кремния в его оксиды, оксинитриды или силициды в зависимости от состава [28–А]. Проведенные исследования показали, насколько в условиях прессования температура влияет на процесс насыщения спрессованного микро- и нанодисперсного порошка кремния водой. Установлено, что режимы прессования микродисперсных порошков на воздухе и пропитка их поливиниловым спиртом вызывают снижение их поглощающей способности [9–А, 10–А]. Эффективные твердотельные адсорбенты на основе микро- и нанодисперсных порошков кремния независимо от их природы и технологии получения должны иметь как можно большее отношение их площади к объему (S/V), т.е. содержать частицы как можно меньшего размера [16–А].

3. Впервые проведены исследования процессов адсорбции воды на микро- и нанодисперсных порошках кремния. Для нанодисперсного кремния характерным механизмом адсорбции является моно- и полимолекулярная адсорбция. Экспериментально определены величины и интегральные теплоты адсорбции воды на микро- и нанодисперсном порошке кремния [4–А, 12–А, 13–А, 19–А, 21–А]. Показано, что в условиях стационарного атмосферного давления при протекании процессов адсорбции количество воды в порошке зависит от ее температуры и размера частиц порошка. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что как нано-, так и микродисперсные порошки кремния могут быть использованы в качестве адсорбентов воды для синтеза водорода [7–А, 22–А, 23–А]. Эффективность реакции с нанодисперсными порошками кремния значительно повышается в процессе развития экзотермических реакций при разложении воды [2–А, 24–А, 25–А].

4. Термическая активация аккумуляирования водорода в порошок кремния при температуре до 273 К происходит в результате физической адсорбции за счет сил Ван-дер-Ваальса с образованием гидрида SiH_2 (теплота образования 14,6 кДж/моль) [15–А, 26–А]. При термической активации ($T > 623$ К) в микро- и нанодисперсных порошках образование гидрида кремния (SiH_2) происходит в силу химической адсорбции, при этом дополнительно образуются гидриды по реакциям $SiH_2 + SiH_2 = Si_2H_4$ и $SiH_3 + SiH_3 = Si_2H_6$. Исходные порошки кремния полностью гидрируются на поверхности границ частиц до равновесного состояния. При этом в аккумуляировании водорода на нанодисперсных порошках кремния принимают участие и активные центры. Температура перехода опре-

деляется особенностями гранулометрического состава и размером частиц порошка [14–А, 26–А].

5. Главным преимуществом процесса наводороживания порошков в плазме ВЧ-разряда [10–А] перед традиционными методами термического наводороживания является возможность внедрения водорода с относительно более высокой степенью его сорбции. Полученные результаты свидетельствуют в пользу плазменно-стимулированного наводороживания микро- и нанодисперсного порошка кремния водородом, поскольку обеспечивается несколько большая эффективность их насыщения по сравнению с термическим наводороживанием, при котором количество водорода в порошках кремния не превышает 4 масс. % [20–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Нанодисперсные порошки кремния могут быть использованы при освоении производства новых диэлектрических материалов для электронной техники, в частности, керметов и диэлектриков для резисторов и конденсаторов. Технология процесса окисления порошков кремния открывает широкие возможности их применения для получения твердых растворов при создании новых термиков, комбинированных оксидов, оксинитридов и силицидов, которые могут быть востребованы и использованы при создании новых материалов на гибких носителях для солнечной энергетики и электронной техники.

Процессы горения порошков кремния с твердыми окислителями и синтезированные нанодисперсные порошки могут широко использоваться при подборе высокоэффективных добавок для горючих смесей на основе неорганических и органических компонентов, а также в качестве топливных элементов в энергетических установках, газогенераторах, двигателях внутреннего сгорания, ракетных двигателях, мощных лазерных установках, источниках низкотемпературной плазмы, устройствах пожаротушения, автомобильных подушках безопасности, для проектирования новых материалов, прогнозирования уровня и стабильности их свойств, в том числе для их преобразования под воздействием химически активных реагентов. Нанодисперсные порошки кремния можно также использовать при разработке экологически чистых высокоэффективных технологических процессов синтеза ферромагнитных материалов, при разложении воды до водорода и кислорода в присутствии других компонентов, производства перспективных керамических материалов и композитов, а также в косметической промышленности и фармакологии.

Порошок кремния может быть востребован как твердотельный источник водорода при создании портативных генераторов и накопителей водорода. Аккумулирование водорода на нанодисперсных порошках кремния позволит создать твердотельные накопители (абсорбент) и применять их в водородной энергетике и топливных элементах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Ковалевский, А.А. Исследование влияния условий термообработки в процессе прессования на степень насыщения водой микро- и наноструктурированных порошков кремния / А.А. Ковалевский, А.В. Долбик, А.С. Строгова // Микросистемная техника. – 2007. – Т. 10 (86). – С. 19–22.

2–А. Ковалевский, А.А. Особенности окисления микро- и наноструктурированных порошков кремния / А.А. Ковалевский, А.А. Шевченко, А.С. Строгова // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – С. 519–523.

3–А. Исследование особенностей синтеза водорода при разложении воды на микро- и наноструктурированных порошках кремния / А.А. Ковалевский, В.А. Лабунов, А.В. Долбик, А.Н. Сауров, А.С. Басаев, А.С. Строгова // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81, № 3. – С. 587–591.

4–А. Ковалевский, А.А. Исследование сорбционной способности микро- и наноразмерных порошков кремния / А.А. Ковалевский, А.В. Долбик, А.С. Строгова // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2008. – Т. 13, № 1. – С. 35–37.

5–А. Особенности диффузии водорода в микро- и наноструктурированные порошки кремния / А.А. Ковалевский, В.А. Лабунов, А.А. Шевченко, А.С. Строгова // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2008. – Т. 13, № 2. – С. 58–61.

6–А. Исследование закономерностей транспорта водорода в порошковый кремний / А.А. Ковалевский, А.А. Шевченко, В.А. Лабунов, А.С. Строгова // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – Т. 4 (93). – С. 13–16.

7–А. Хранение водорода с использованием микро- и нанопорошков кремния / А.С. Строгова, Н.С. Строгова, А.А. Ковалевский, А.А. Шевченко, В.А. Лабунов // Доклады БГУИР. – 2009. – № 2 (40). – С. 29–33.

8–А. Нано- и микроструктурные порошки кремния в синтезе водорода / А.С. Строгова, Н.С. Строгова, А.А. Ковалевский, А.А. Шевченко, В.А. Лабунов // Доклады БГУИР. – 2009. – № 1 (39). – С. 56–64.

9–А. Ковалевский, А.А. Исследование влияния температурно-временного фактора на процесс насыщения водородам нано- и микро структурных порошков кремния / А.А. Ковалевский, В.А. Лабунов, А.С. Строгова // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2009. – Т. 14, № 1. – С. 83–86.

10–А. Аккумуляция водорода порошками кремния в плазме ВЧ-индуцированного разряда / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, В.А. Лабунов, А.А. Шевченко // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 10. – С. 140 – 143.

11–А. Наноструктурированный твердый раствор TiSi_2 как фотокатализатор разложения воды / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, В.В. Цыбульский, А.А. Шевченко // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1 (126). – С. 26–30.

Статьи в научных сборниках

12–А. Nano- and Microstructural Silicon Powders in the Synthesis and Storage of Hydrogen / A.A. Kovalevsky, A.S. Strogova, V.A. Labunov, A.A. Shevchenok // Advances in Nanotechnology. (Nova Science Publishers) / Editor E. J. Chen and N. Peng. – 2010. – Vol. 1. – P. 173–189.

Материалы конференций

13–А. Микро- и наноструктурные порошки кремния и их тепловые свойства / А.А. Ковалевский, В.А. Лабунов, А.В. Долбик, А.С. Строгова // Сборник трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – СПб., 2008. – С. 135–136.

14–А. Исследование влияния различного рода добавок в микро- и наноразмерные порошки кремния на процессы горения / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Н.С. Строгова, В.А. Лабунов // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Современные средства связи», Минск, Беларусь, 7–9 окт. 2008 г. – С. 85.

15–А. Ковалевский, А.А. Принципы аккумулирования водорода микро- и наноструктурированными порошками кремния / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Н.С. Строгова // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Современные средства связи», Минск, Беларусь, 7–9 окт. 2008 г. – С. 86.

16–А. Ковалевский, А.А. Сбор и хранение водорода микро- и нанопорошками кремния / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова // 18-я Международная крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», Севастополь, Крым, Украина, 8–12 сент. 2008. – С. 608–609.

17–А. Kovalevsky, A.A. Oxidation Behavior of Micro- and Nano-structured Silicon Powders / A.A. Kovalevsky, A.A. Shevchenok, A.S. Strogova // Proceedings of the International Conference «Nanomeeting – 2009»: Reviews and Short Notes (Physics, Chemistry and Application of Nanostructures), Minsk, Belarus, 26–29 May 2009 г. – P. 389–393.

18–А. Закономерности насыщения порошков кремния водородом в зависимости от их дисперсности / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, В.М. Борисевич, А.А. Шевченко, В.В. Цыбульский // Материалы XIV Международной на-

учно-технической конференции «Современные средства связи», Минск, Беларусь, 29 сент. – 1 окт. 2009 г. – С. 132.

19–А. Строгова, А.С. Хранение водорода с использованием микро- и нанопорошков кремния / А.С. Строгова, Н.С. Строгова, А.А. Ковалевский // Сборник материалов Международного форума студенческой и учащейся молодежи «ПЕРВЫЙ ШАГ В НАУКУ – 2009». – Минск, 2010. – Т. 2. – С. 477–479.

20–А. Ковалевский, А.А. Процесс внедрения водорода в порошок кремния / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Д.В. Плякин // Нанотехнологии-2010: тр. Междунар. науч.-техн. конф. и молодежной шк.-семинара, Дивноморское, Россия, 19–24 сент. 2010 г. – С. 136–138.

21–А. Механизмы взаимодействия порошка кремния с водородом в ВЧ-плазме / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Н.С. Строгова, В.М. Борисевич // IX Белорусско-российская научно-техническая конференция «Технические средства защиты информации», 28–29 июня 2011 г. – Минск: БГУИР, 2011. – С. 81–82.

22–А. Nano- and Microstructured Silicon Powders For hydrogen Generation / A.A. Kovalevsky, V.A. Labynov, A.S. Strogova, A.A. Shevchenok // Int. Conference «Nanomeeting – 2011». Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Minsk, 2011. – P. 600–603.

23–А. Kovalevskii, A.A. Fabrication of nanopowders if titanium silicides ans their use for water photodecomposition / A.A. Kovalevskii, A.S. Strogova, V.V. Tzi-bylysky // Int. Conference «Nanomeeting – 2011». Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. – Minsk, 2011. – P. 449–450.

Тезисы докладов

24–А. Получение водорода разложением воды на микро- и нанопорошках кремния / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, А.В. Долбик, В.А. Лабунов // Тезисы докладов IV Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, Россия, 26–28 нояб. 2007 г. – С. 32–33.

25–А. Аккумуляирование водорода микро- и наноразмерными порошками кремния / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, А.В. Долбик, В.А. Лабунов // Тезисы докладов IV Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, Россия, 26–28 нояб. 2007 г. – С. 33–36.

26–А. Аккумуляирование водорода порошком кремния при плазменном стимулировании / А.А. Ковалевский, В.М. Борисевич, А.А. Шевченко, А.С. Строгова, Н.С. Строгова // Тезисы докладов V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, Россия, 16–18 нояб. 2009 г. – С. 53–54.

27–А. Строгова, А.С. Феноменологические явления при горении микро- и наноструктурированных порошков кремния / А.С. Строгова, Н.С. Строгова, А.А. Ковалевский // Московская конференция-конкурс молодых ученых, аспирантов и студентов, «Физикохимия – 2009»: тез. докл., Москва, Россия, 1 нояб.– 4 дек. 2009 г. – С. 61.

28–А. Ковалевский, А.А. Поглощение и выделение водорода спрессованными порошками кремния / А.А. Ковалевский, А.С. Строгова, Н.С. Строгова // Тезисы докладов VI Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург., Россия, 22–24 нояб. 2010 г. – С. 219–220.



Строгава Аляксандра Сяргеёўна

**АТРЫМАННЕ І ЎЛАСЦІВАСЦІ ПАРАШКОЎ
НАНАДЫСПЕРСНАГА КРЭМНІЮ**

Ключавыя словы: нанадысперсны парашок, вадарод, хуткае акісленне, механічнае і хімічнае драбненне, акумуляванне вадароду, высокатэмпературны сінтэз, плазма ВЧ-разраду.

Мэта работы: устанавленне заканамернасцей фармавання структуры і ўласцівасцей нанадысперсных парашкоў крэмнію (НД ПК), якія атрымліваюцца механічным драбненнем адходаў монакрышталічнага крэмнію і яго наступнай хімічнай апрацоўкай для мініяцюрных крыніц цеплавой энергіі.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: НД ПК былі атрыманы механічным драбненнем і наступным хімічным патанчэннем адходаў крэмнію паўправадніковай вытворчасці. Даследаваны заканамернасці акіслення НД ПК у праточнай сістэме і на паветры. Праведзены разлікі цеплавых эфектаў для парашкоў з выбарам аптымальнага складу дабавак цвёрдых акісляльнікаў для працэсаў іх гарэння на паветры. Высокая цеплыня згарання ініцыюе экзатэрмічныя рэакцыі, якія прыводзяць да стварэння тэрмікаў і самараспаўсюжальнага высокатэмпературнага сінтэзу. Упершыню праведзены сістэматычныя даследаванні працэсаў адсорбцыі вады на НД ПК. Для НД крэмнію характэрным механізмам адсорбцыі з'яўляецца мона- і полімалекулярная адсорбцыя. Эксперыментальна вызначаны велічыні і інтэгральныя цяплыні адсорбцыі вады. Пры дадатковым увядзенні гідрааксідаў калія або натрыю ўзмацняецца эфектыўнасць працэсу раскладання вады да вадароду і кіслароду за кошт экзатэрмічных працэсаў. Зыходныя ПК цалкам гідрыруюцца па паверхні межаў зерня да сваіх раўнаважных станаў, пры гэтым у навадарожванні НД ПК прымаюць удзел і актыўныя цэнтры, якія ўзнікаюць пры ўкараненні вадароду. Працэс навадарожвання ПК у плазме ВЧ-разраду дае магчымасць укаранення вадароду з адносна больш высокай ступенню яго сорбцыі. Плазменная-стимуляванае навадарожвання НД ПК больш эфектыўнае, паколькі пры ім забяспечваецца некалькі большая ступень насычэння парашков (да 5,2 мас. %), у адносінах да вадародасорбцыённай ёмістасці парашкоў пры 623 К, роўнай 4 мас. %.

Вобласць выкарыстання: мікра-і нанаэлектроніка, вадародная энергетыка, новыя матэрыялы для сонечнай энергетыкі і электроннай тэхнікі, альтэрнатыўныя крыніцы цеплавой энергіі.

РЕЗЮМЕ

Строгова Александра Сергеевна

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНИЯ

Ключевые слова: нанодисперсный порошок кремния, водород, быстрое окисление, механическое и химическое измельчение, аккумуляирование водорода, высокотемпературный синтез, плазма ВЧ-разряда.

Цель диссертационной работы: установление закономерностей формирования структуры и свойств нанодисперсных порошков кремния, получаемых механическим измельчением отходов монокристаллического кремния и их последующей химической обработкой, для миниатюрных источников тепловой энергии.

Полученные результаты и их новизна: НД ПК были получены механическим измельчением и последующим химическим утонением отходов кремния полупроводникового производства. Исследованы закономерности окисления НД ПК в проточной системе и на воздухе. Проведены расчеты тепловых эффектов для порошков с выбором оптимального состава добавок твердых окислителей для процессов горения их на воздухе. Высокая теплота сгорания инициирует экзотермические реакции, приводящие к образованию термиком и самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу. Впервые проведены систематические исследования процессов адсорбции воды на НД ПК. Для НД кремния характерным механизмом адсорбции является моно- и полимолекулярная адсорбция. Экспериментально определены величины и интегральные теплоты адсорбции воды. При дополнительном введении гидроксидов калия или натрия усиливается эффективность процесса разложения воды до водорода и кислорода за счет экзотермических процессов. Исходные ПК полностью гидрируются по поверхности границ зерен до своих равновесных состояний, при этом в наводороживании НД ПК принимают участие и активные центры, возникающие при внедрении водорода. Процесс наводороживания ПК в плазме ВЧ-разряда дает возможность внедрения водорода с относительно более высокой степенью его сорбции. Плазменно-стимулированное наводороживание НД ПК эффективнее, поскольку при этом обеспечивается несколько большая степень насыщения порошков (до 5,2 масс. %) по отношению к водородосорбционной емкости порошков при 623 К, равной 4 масс. %.

Область применения: микро- и нанoeлектроника, водородная энергетика, новые материалы для солнечной энергетика и электронной техники, альтернативный источник тепловой энергии.

SUMMARY

Strogova Alexandra Sergeevna

PREPARATION AND PROPERTIES OF POWDERS NANODISPERSED SILICON

Key words: nanosized silicon powder, hydrogen, rapid oxidation, mechanical and chemical blending, storage of hydrogen, high-temperature synthesis, RF-discharge plasma.

Aim of the work: determination of the dependencies of structure formation and properties of silicon nanopowder (SiNP) obtained by mechanical milling of monocrystalline silicon waste and its subsequent chemical treatment for miniature heat sources.

The results obtained and their novelty: SiNP is obtained by mechanical grinding and subsequent chemical thinning of waste of the silicon semiconductor industry. Regularities of oxidation of SiNP in a flow system and in air were investigated. Calculations of thermal effects for powders with a choice of the optimum composition of solid oxidizer additions for their combustion in air have been performed. High heat of combustion initiates an exothermic reaction leading to the formation of thermal and self-propagating high-temperature synthesis. For the first time a systematic study of water adsorption at the SiNP is performed. For SiNP the characteristic mechanism of adsorption is the mono- and multilayer adsorption. The values and the integral heat of water adsorption are experimentally determined. Further addition of potassium or sodium hydroxides increases the efficiency of water decomposition to generate hydrogen and oxygen by exothermic processes. The original Si powders are fully hydrogenated at the surface of the grain boundaries to their equilibrium states, while in the hydrogenation SiNP the active sites arising from the hydrogen addition are involved. The process of Si powders hydrogenation in the RF-discharge plasma allows for the introduction of hydrogen with a relatively high degree of its sorption. The plasma-stimulated SiNP hydrogenation is found to be more efficient, since it provides a higher degree of powder saturation (up to 5.2 wt. %) with respect to the hydrogen sorption capacity of powders at 623 K (4 wt. %).

Fields of application: micro- and nanoelectronics, hydrogen energy, new materials for solar power and electronic equipment, alternative heat source.

Научное издание

СТРОГОВА АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ
НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНИЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (электроника)

Подписано в печать	30.09.2011.	Формат 60x84 ¹ / ₁₅ .	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».		Отпечатано на ризографе.	Усл. печ. л. 1,63.
Уч.-изд. л. 1,5.		Тираж 60 экз.	Заказ 653.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009.
220013, Минск, П. Бровки, 6.