

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

И.Д. Роговой

*Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58,
г. Сумы. 40030*

E-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

В статье экспериментально показано воздействие механических сил на твердые тела для иницирования реакционной способности получаемого вещества. В процессе проведенных исследований показана зависимость полноты образования вещества от энергетических параметров измельчителя и химических свойств применяемых материалов. При этом важную роль играют свойства исходных материалов: температура плавления, твердость, дисперсность. Найден оптимальный режим получения кремний—германиевых твердых растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность изготовления однородных сплавов непосредственно между составными компонентами в твердой фазе, минуя стадию их расплавления, представляет большой практический интерес и привлекает к себе пристальное внимание многих исследователей. Одним из возможных методов реализации поставленной задачи является механохимический синтез, который в последние годы получил стремительное развитие [1]. При механической обработке твердой шихты в высокоэнергетических планетарных мельницах происходит образование мелкодисперсных порошков с высокой химической активностью. В этом случае чисто физические процессы трения и измельчения, связанные с применением механических сил, становятся причиной химических реакций и изменения реакционной способности твердых веществ, что дает возможность изготовления однородных сплавов [2].

Эффективность активации и диспергирования планетарной мельницы в общем случае оценивается ее энергетическими параметрами и определяется кинетическими, геометрическими и динамическими характеристиками. Кроме того, для каждого типа мельницы в зависимости от обрабатываемого вещества и его конечного применения имеется наиболее благоприятное сочетание технологических параметров. В процессе совместной механической обработки твердых смесей происходят измельчение и пластическая деформация веществ. При этом ускоряются процессы массопереноса и происходит эффективное смешение компонентов на молекулярном уровне, что и обеспечивает ускорение химического взаимодействия между твердыми реагентами [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование процесса получения кремний-германиевых сплавов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ механической активацией исходных компонентов. В качестве рабочего материала применяли порошки кремния и германия с легирующими добавками фосфора и бора, предварительно измельченных в вихревой мельнице. Отработка технологии получения сплавов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 [4]. Исследовано влияние количества загрузки шаров, времени обработки, давления шаровой загрузки, размера исходного порошка и его количества на однородность получаемого твердого раствора Si-Ge. Для измерения электрофизических параметров из полученных порошков формировали компактные образцы методом горячего

прессования в вакууме. Степень гомогенности полученных порошков и компактных заготовок определяли рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3.

Как известно, в планетарной мельнице механосинтез осуществляется в поле инерционных центробежных сил, действующих на шаровую загрузку, превышающую силу тяжести ($g=9,8\text{м/сек}^2$) в десятки и сотни раз. По нашим данным образование твердого раствора Si-Ge происходит только при давлении шаровой загрузки от 40g и выше. При этом оптимальный режим механического сплавления соответствует давлению шаровой загрузки в контейнере $\sim 60\text{g}$. При более высоких давлениях происходят разогрев и сильное натерание материала контейнера и шаров в загруженные порошки. Поэтому в дальнейшем обработка технологии проводилась при давлении шаровой загрузки 60g.

Зависимость полноты образования твердого раствора Si-Ge от количества шаровой загрузки показана на рис.1. Количество обрабатываемого материала брали 1, 2 и 3 об.% от вместимости барабана. Время активации во всех опытах было одинаковое – 30 минут. Кривые имеют экспоненциальный вид и характеризуются выходом на насыщение. Минимальный разброс по составу в каждом случае достигается при определенном количестве шаров. Лучшая гомогенность твердого раствора получена при загрузке барабана шарами 35 об.% и материала 1 об.%. Как показали исследования, на первых минутах происходит изменение гранулометрического состава в сторону увеличения количества мелкой фракции и, естественно, появляются свежеобразованные поверхности. И только после некоторого времени активации начинается процесс образования твердого раствора. По нашим наблюдениям процесс образования твердого раствора происходит не за счет взаимного смешивания компонентов, а за счет растворения кремния в германии, что подтверждает общепринятое положение о том, что чем мягче фаза, тем больше степень ее деформации и тем быстрее проходят в ней диффузия и растворение другой фазы.

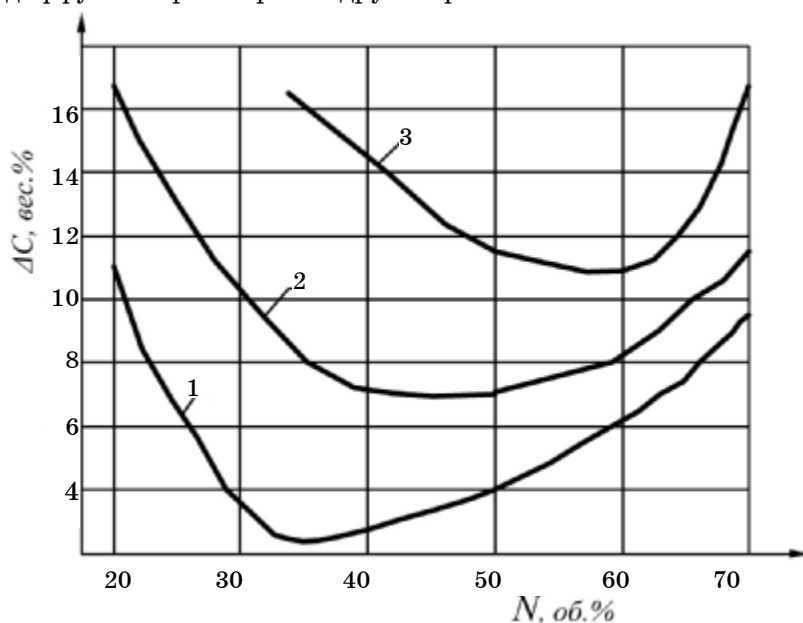


Рисунок 1 – Зависимость полноты образования твердого раствора Si-Ge от величины шаровой загрузки N. Время активации 30 мин. Количество обрабатываемого материала: 1 – 1 об.%, 2 – 2 об.%, 3 – 3 об.%

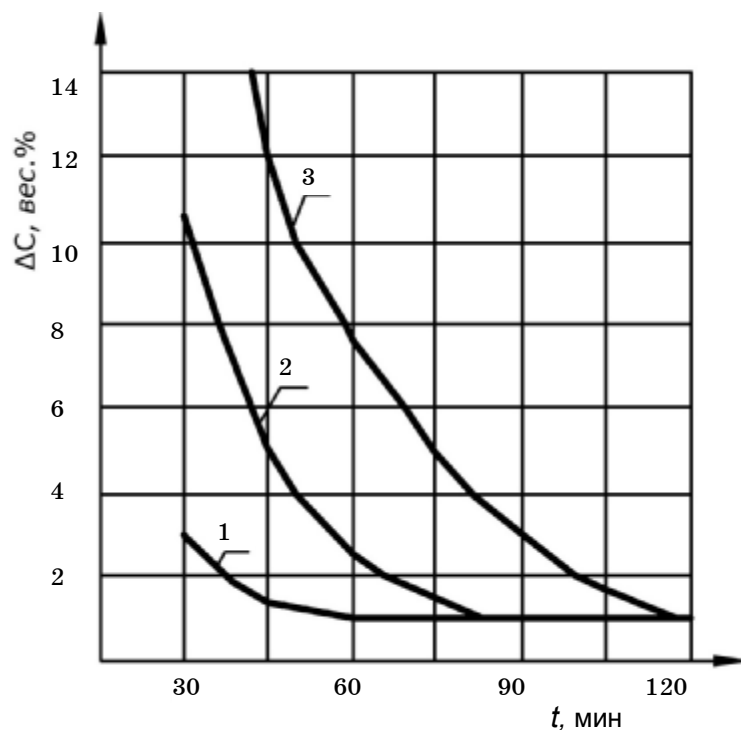


Рисунок 2 – Зависимость полноты образования твердого раствора Si-Ge от времени активации для различной степени заполнения барабана материалом: 1 – 1 об.%, 2 – 2 об.%, 3 – 3 об.%

На рис. 2 приведена зависимость качества образования твердого раствора от времени активации для разного количества обрабатываемого материала: 1, 2 и 3 об. %. Эксперименты были проведены в одинаковых условиях: шаровая загрузка составляла 35 об. %, исходные порошки имели размер частиц менее 0,1 мм. Для всех обрабатываемых материалов с увеличением времени активации наблюдается выход на насыщение и достижение предельно возможной однородности ~ 1 вес. %. При формировании компактных образцов методом горячего прессования активированных порошков происходит дальнейшая гомогенизация материала, при которой микронеоднородность матрицы твердого раствора составляет ~ 0,2 вес. %, при этом температура прессования снижается и увеличивается плотность образцов. При количестве шаровой загрузки 50 об. % от вместимости барабана общая картина улучшения однородности с увеличением времени обработки сохраняется, но предельное значение разброса по составу достигает иной величины и устанавливается так называемое механохимическое равновесие (рис. 3).

Если принять во внимание упрощенное представление о том, что механохимический синтез протекает из повторяющихся стадий холодной сварки и разрушения частиц [5], то полнота реакции определяется только количеством частиц материала и измельчающих шаров, что в наших исследованиях не получило подтверждения. Специфика и сложность механохимических процессов и различие в трактовке лимитирующих эффектов их протекания не дают возможности однозначно интерпретировать полученные результаты. По нашему мнению, различие в предельных значениях по однородности для твердых растворов можно объяснить изменением режима движения шаровой загрузки в барабане.

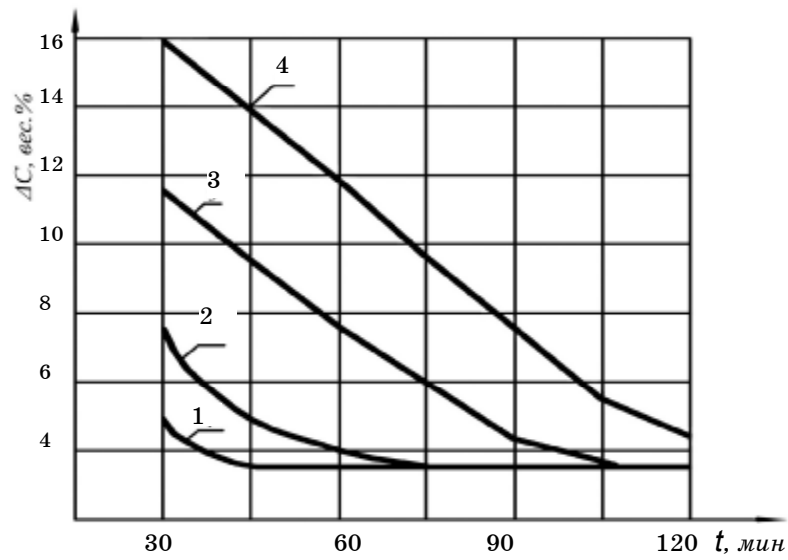


Рисунок 3 – Влияние времени активации (t) на полноту образования твердого раствора Si-Ge при шаровой загрузке 50 об.%. Количество материала: 1 – 1 об.%, 2 – 2 об.%, 3 – 3 об.%, 4 – 5 об.%

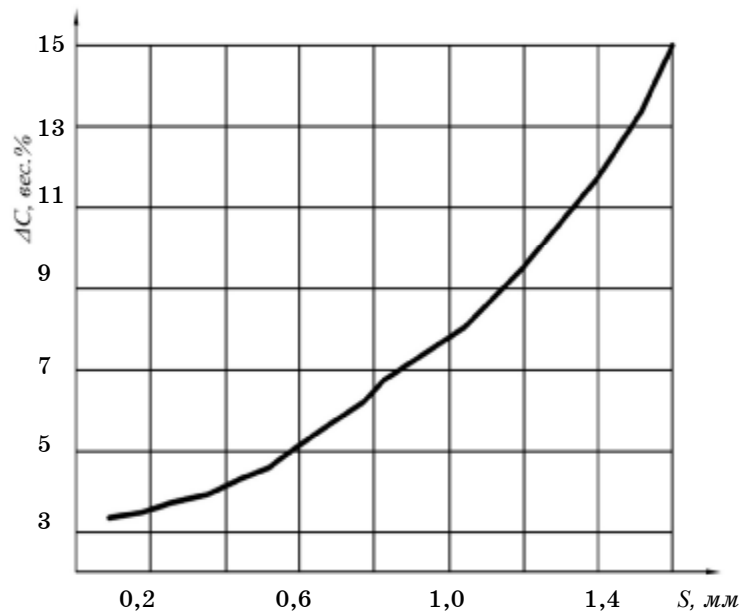


Рисунок 4 – Зависимость степени микронеоднородности от размера частиц исходного порошка (S). Время активации 30 мин. Шаровая загрузка 50 об.%

Из анализа проведенных исследований вытекает практический результат: количеством шаровой загрузки можно изменять режим работы планетарной мельницы и целенаправленно воздействовать на процесс активации обрабатываемого материала. При этом под процессом активации необходимо иметь в виду как скорость химической реакции, так и ее величину (в нашем случае полноту образования).

При механической активации твердых тел исследователи отмечают последовательность процессов, которые в общем случае без учета термодинамических и энергетических характеристик сведены к следующим этапам: диспергирование реагентов – механическое смешение – химическое взаимодействие [6]. Необходимо отметить, что это чисто условный прием и между ними нет четких границ. Начальный этап характеризуется прогрессирующим уменьшением размера частиц со временем. В период химического взаимодействия устанавливается равновесие, при котором размер частиц не изменяется. На рис. 4 приведена зависимость полноты образования твердого раствора от размера исходного порошка. Время активации оставалось постоянным – 30 мин. Шаровая загрузка составляла 50 об. %, а количество материала – 2 об. %. В нашем случае на первом этапе происходит измельчение исходных компонентов до размера частиц кремния ~ 9 мкм, а германия ~ 16 мкм. В дальнейшем идет образование твердого раствора. Рентгенографические исследования показали, что с увеличением размера исходных частиц период диспергирования компонентов увеличивается, а при фиксированном времени активации период химического взаимодействия уменьшается, что и влияет на полноту образования твердого раствора. Таким образом, увеличение размера исходных порошков сильно увеличивает время диспергирования. Учитывая высокую электрическую мощность активаторов, целесообразно при твердофазном синтезе применять мелкие порошки (~ 100 мкм), которые можно получать на более экономичных измельчителях, что важно для практического применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали измерения, электрофизические свойства механоактивированных материалов не уступают лучшим образцам, изготовленным другими методами. Кроме того, этот метод дает возможность введения равномерно распределенных гетерофазных и изоструктурных добавок, чем можно получить снижение теплопроводности сплавов, что является актуальной задачей для этих полупроводниковых материалов. Предварительные опыты с гетерофазными добавками дали положительный результат, и есть все основания утверждать, что при оптимизации технологического процесса можно получить снижение теплопроводности кремний-германиевых сплавов до 30 % .

SUMMARY

SILICON – GERMANIUM ALLOY TECHNOLOGY BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

I. D. Rogovoy

Sumy, Applied Physics Institute , 58, Petropavlovskaya St., 40030, Ukraine

The effect of mechanical forces upon the rigid bodies that initiate the reactivity of the product is experimentally showed in the present article. The relationship between fullness of substance formation and energy parameters of the grinder and chemical properties of the material used is presented in the research. In addition the properties of source materials are of importance, like meting temperature, hardness, dispersion ability. The optimal mode for silicon – germanium solid solutions is found.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 2005. -- 304 с.
2. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. – Москва: Недра, 2004. -- 208 с.
3. Аввакумов Е.Г. Механический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, 1991. - 295 с.
4. А. с. № 975068. Планетарная мельница / Е.Г. Аввакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин. – 2003, № 43.
5. R.M. Davis and C.C. Koch. Mechanical Alloying of Brittle Components: Silicon and Germanium. Scripta Metallurgica. – 2005. – V. 21. – № 3. – P. 305–310.
6. Богатырев А.Е., Шушунова Л.И., Цыганов Г.М. Активирование веществ и его применения // Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. – 2001. – Вып. 7 (1044).

Роговой И.Д., канд. техн. наук, старший научный сотрудник, ИПФ НАН Украины, г. Сумы

Поступила в редакцию 25 сентября 2007 г.