

06.3

Скорость горения порошкообразного пористого кремния в условиях ограниченного пространства

© Г.Г. Савенков^{1,2}, А.И. Козачук¹, У.М. Побережная^{1,2}, В.М. Фрейман¹, Г.Г. Зебря¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sav-georgij@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2021 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2021 г.

Принято к публикации 2 ноября 2021 г.

Описывается методика определения скорости горения порошкообразного пористого кремния в условиях ограниченного пространства. Определено, что значения скоростей горения пористого кремния близки к значениям скоростей быстрогорящих взрывчатых веществ.

Ключевые слова: пористый кремний, скорость горения.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52076.18994

Пористый кремний с размером пор от нескольких нанометров до нескольких десятков и сотен нанометров в настоящее время считается одним из наиболее перспективных материалов для применения в таких областях науки и техники, как фармакология, электроника и оптоэлектроника, производство взрывчатых материалов [1–3] и др. Одним из возможных видов практического применения пористого кремния является изготовление самоуничтожающихся кремниевых чипов [4]. Самоуничтожение чипов возможно как путем горения, так и путем взрыва. В последнем случае необходим некий слой определенной толщины, пропитанный окислителем. Взрыв данного слоя и приводит к уничтожению собственно чипа. Самоуничтожение в процессе горения вполне возможно и без пропитки слоя специальным окислителем, так как имеются сведения [5], что пористый кремний горит за счет кислорода воздуха.

Для определения возможности применения процесса самоуничтожения чипа путем сгорания необходима корректная оценка скорости горения пористого кремния в условиях ограниченного пространства, т.е. по сути только за счет кислорода воздуха, находящегося в порах кремния. К сожалению, в подавляющем большинстве работ если и приводятся данные по скорости горения (взрывчатого превращения) пористого кремния, то они относятся к пористому кремнию, пропитанному различными окислителями [6,7]. Экспериментальная оценка скорости горения пластинки пористого кремния толщиной менее $100\ \mu\text{m}$ (что, собственно, и представляет практический интерес) затруднена. Это объясняется невозможностью одновременного обеспечения отсутствия воздуха вне пор и цифровой регистрации процесса горения с получением численных значений скорости.

Поэтому в настоящей работе применен следующий алгоритм проведения экспериментов по определению скорости горения пористого кремния.

1. Из пластины толщиной $\sim 250\ \mu\text{m}$ монокристаллического кремния (марка КДБ-100) с высоким уровнем легирования бором (p -типа) порядка $1.1 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ в гальваностатическом режиме были получены слои пористого кремния путем двустороннего электрохимического травления. В качестве электролита использовалась смесь равных объемов плавиковой кислоты (48% HF) и этилового спирта. Электрохимическое травление позволяет получать однородные механически стабильные пластины высоколегированного кремния p - и n -типов проводимости пористостью до $\sim 75\%$ (поры сквозные, диаметр 20–35 nm). Структура таких слоев формируется системой ветвящихся пор, распространяющихся преимущественно вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$. Таким образом, по классификации Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) исследуемый нами пористый кремний относится к мезопористым структурам. Более подробно технология получения пористого кремния изложена нами в работах [2,5,8,9].

2. Полученная пластина пористого кремния перемалывалась вручную в порошок с размером частиц 30–40 μm . Изображение частицы порошка, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведено на рис. 1.

3. Порошок помещался в колпачок с внешним диаметром $d_s = 8.0\ \text{mm}$. Сверху колпачок закрывался алюминиевой фольгой толщиной 40 μm , и через фольгу производилось прессование порошка до высоты 1 mm, что обеспечивало плотное прилегание фольги к навеске порошка и сводило к минимуму количество воздуха между порошком и фольгой.

4. Колпачок помещался между двумя стержнями (являвшимися аналогом разрезного стержня Гопкинсо-

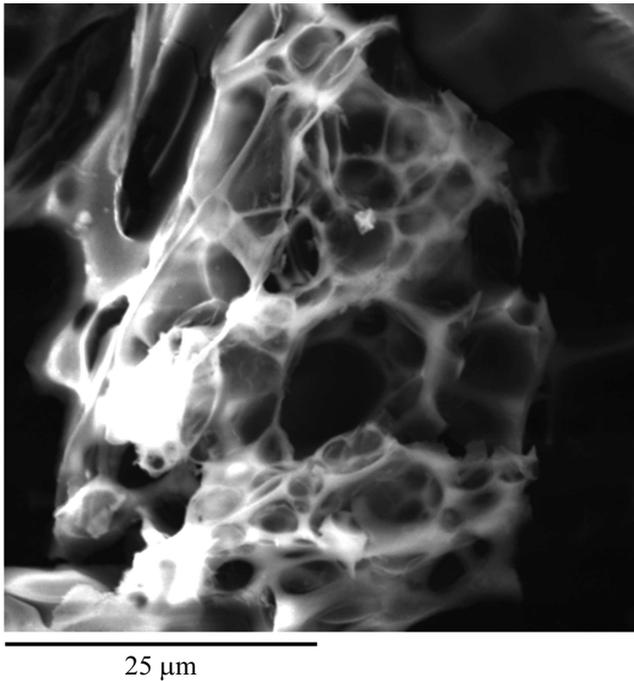


Рис. 1. СЭМ-изображение частицы порошка пористого кремния.

на [2]), на одном из которых (называемом измерительным стержнем) находился тензодатчик (рис. 2). Со стороны алюминиевой фольги устанавливался нихромовый фольговый мостик (тепловой инициатор), через который пропусклся электрический ток. В результате нагрева нихромового мостика происходило инициирование процесса горения в запрессованном порошке пористого кремния.

5. Горение пористого кремния приводило к образованию продуктов горения, которые создавали давление, фиксация которого осуществлялась с помощью тензодатчика. Примеры осциллограмм, снимаемых с тензодатчика, приведены на рис. 3, *a* и *b*. Отметим, что заполнение пор кремния окислителем, например перхло-

ратом кальция, приводило к взрывчатому превращению более высокого порядка, чем послонное горение, и на осциллограмме появлялся резкий пик (рис. 3, *c*).

Расчет амплитуды механических напряжений, сопровождающих вызванную взрывом волну деформаций в стержне, проводился по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta U E S_1}{I R_0 k S_0},$$

где ΔU — импульс напряжения на осциллограмме, $I = 15 \text{ mA}$ — ток в тензодатчиках, $R_0 = 200 \text{ }\Omega$ — сопротивление тензометров, $E = 200 \text{ GPa}$ — модуль Юнга материала измерительного стержня и опорного стержня (закаленные стали), $k = 2$ — коэффициент тензочувствительности, S_1 — площадь сечения измерительного стержня, S_0 — площадь торцевой поверхности образца.

Максимальные значения давления при горении пористого кремния для рис. 3, *a* составляли 26 МПа, для рис. 3, *b* — 22 МПа. Максимальное давление взрывного процесса на рис. 3, *c* — 233 МПа.

Из осциллограмм на рис. 3 следует, что скорость горения пористого кремния на рис. 3, *a* $\sim 20 \text{ mm/s}$, на рис. 3, *b* $\sim 25 \text{ mm/s}$. Такие значения скоростей горения близки к значениям скоростей быстрогорящих взрывчатых веществ, например пикрата калия, стифната свинца и др. [10], и более чем на порядок превышают скорость горения наноразмерного порошка меди ($1.3 \pm 0.3 \text{ mm/s}$) [11]. Но полученные значения скоростей горения пористого кремния на порядки ниже скоростей горения пористого кремния, пропитанного различными окислителями, которые находятся в диапазоне от 0.1 до более 3500 м/с [12]. Крайние значения правого диапазона, конечно, относятся уже к скоростям детонации.

Таким образом, показано, что пористый кремний в ограниченном объеме может воспламеняться. Иницирование горения может осуществляться внешним источником тепла (раскаленной проволокой). При этих условиях скорость горения пористого кремния составляет 20–25 мм/с. К сожалению, проведенные исследе-

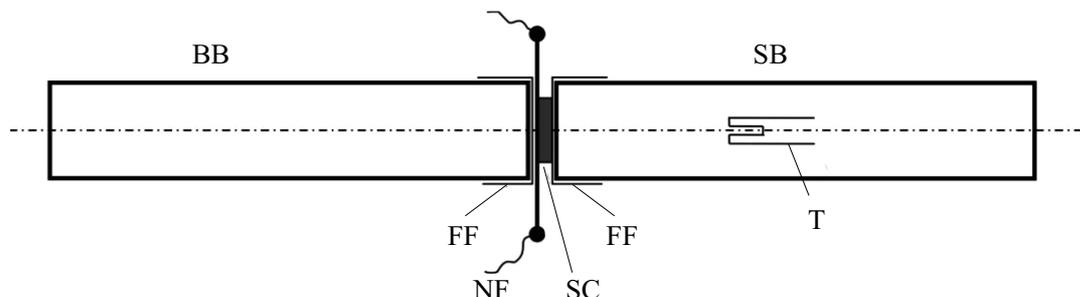


Рис. 2. Схематическое изображение образца, закрепленного между двумя мерными стержнями тензодатчика. SB — измерительный стержень с тензодатчиком T ($d = 8 \text{ mm}$), BB — опорный стержень ($d = 8 \text{ mm}$), SC — колпачок с пористым кремнием, FF — фторопластовая пленка толщиной $100 \text{ }\mu\text{m}$, NF — нихромовая фольга (тепловой инициатор).

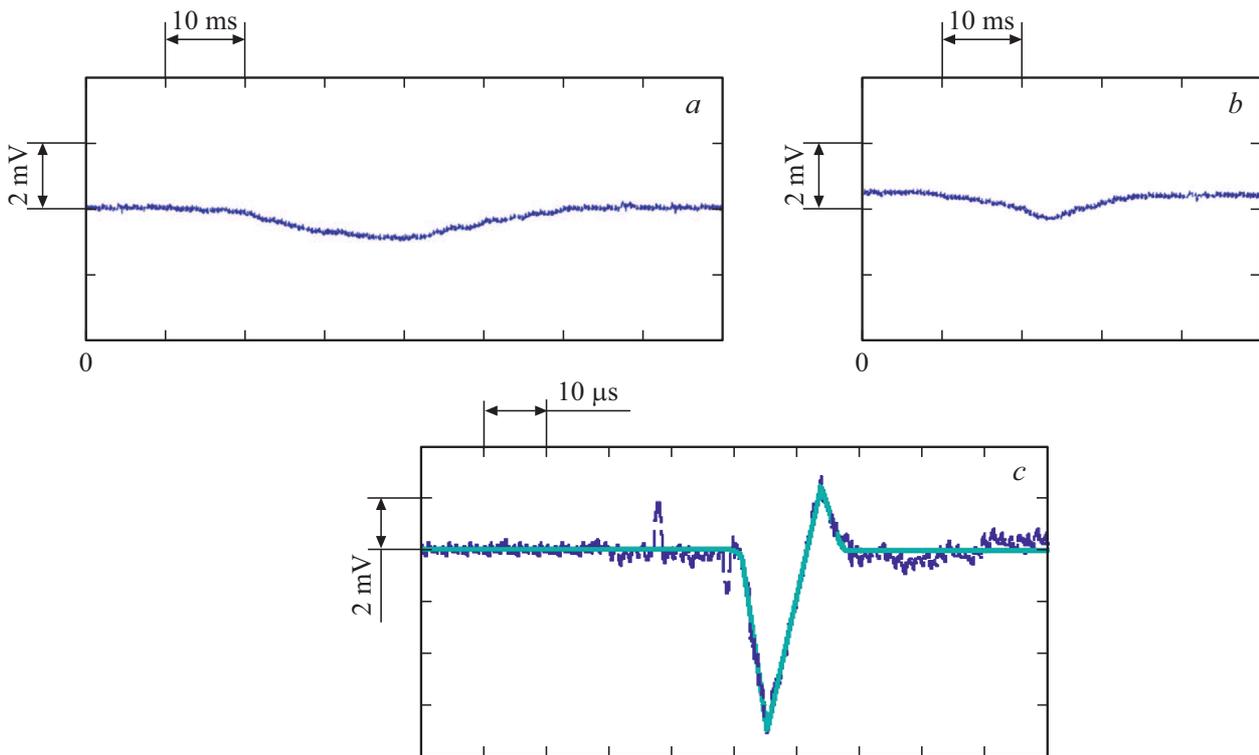


Рис. 3. Примеры осциллограмм давления при горении пористого кремния без окислителя (*a, b*) и при участии окислителя — перхлората кальция (*c*).

дования не дают возможности установить, в какой форме происходит горение: в конвективной или кондуктивной. Можно полагать, что с большей долей вероятности оно проходит все же в кондуктивной форме.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль, Ф.Ю. Солдатенков, Е.И. Теруков, В.П. Улин, Н.В. Улин, О.И. Киселев, *ЖТФ*, **84** (1), 67 (2014). [O.I. Ksenofontova, A.V. Vasin, V.V. Egorov, A.V. Bobyl', F.Yu. Soldatenkov, E.I. Terukov, V.P. Ulin, N.V. Ulin, O.I. Kiselev, *Tech. Phys.*, **59** (1), 66 (2014). DOI: 10.1134/S1063784214010083].
- [2] Г.Г. Савенков, А.Г. Зегря, Г.Г. Зегря, Б.В. Румянцев, А.Б. Синани, Ю.М. Михайлов, *ЖТФ*, **89** (3), 397 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.03.47175.271-18 [G.G. Savenkov, A.G. Zegrya, G.G. Zegrya, B.V. Rumyantsev, A.B. Sinani, Yu.M. Mikhailov, *Tech. Phys.*, **64** (3), 361 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219030204].
- [3] М.В. Агеев, Ю.Н. Ведерников, Г.Г. Зегря, У.М. Побережная, В.К. Попов, Г.Г. Савенков, *Письма в ЖТФ*, **46** (5), 48 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49110.18144 [M.V. Ageev, Yu.N. Vedernikov, G.G. Zegrya, U.M. Poberezhnaya, V.K. Popov, G.G. Savenkov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (3), 249 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020030037].
- [4] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко, *ФТП*, **41** (9), 1130 (2007). [S.K. Lazaruk, A.V. Dolbik, V.A. Labunov, V.E. Borisenko, *Semiconductors*, **41** (9), 1113 (2007). DOI: 10.1134/S1063782607090175].
- [5] Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, А.Г. Зегря, Н.В. Улин, В.П. Улин, А.А. Лукин, В.А. Брагин, И.А. Оськин, Ю.М. Михайлов, *ФТП*, **51** (4), 501 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44342.8391 [G.G. Zegrya, G.G. Savenkov, V.A. Morozov, A.G. Zegrya, N.V. Ulin, V.P. Ulin, A.A. Lukin, V.A. Bragin, I.A. Oskin, Yu.M. Mikhailov, *Semiconductors*, **51** (4), 477 (2017). DOI: 10.1134/S106378261704025X].
- [6] M. du Plessis, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39** (3), 348 (2014).
- [7] A. Abraham, N.W. Piekiet, C.J. Morris, E.L. Dreizin, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **41** (1), 179 (2016).
- [8] Г.Г. Зегря, В.П. Улин, А.Г. Зегря, Н.В. Улин, В.М. Фрейдман, Ю.М. Михайлов, *ЖТФ*, **89** (10), 1575 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48175.91-19 [G.G. Zegrya, V.P. Ulin, A.G. Zegrya, N.V. Ulin, Yu.M. Mikhailov, *Tech. Phys.*, **64** (10), 1492 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219100268].
- [9] А.Г. Зегря, В.В. Соколов, Г.Г. Зегря, Ю.В. Ганин, Ю.М. Михайлов, *Письма в ЖТФ*, **45** (21), 3 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48463.17791 [A.G. Zegrya, V.V. Sokolov, G.G. Zegrya, Yu.V. Ganin, Yu.M. Mikhailov, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (11), 1067 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219100268].

- [10] К.К. Андреев, А.Ф. Беляев, *Теория взрывчатых веществ* (Обorongиз, М., 1960).
- [11] М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, *Волны горения в конденсированных средах: иницирование, критические явления, размерные эффекты* (РАН, М., 2020).
- [12] Ph.M. Guerieri, B. Fuchs, W.A. Churaman, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **46** (8), 1260 (2021).
DOI: 10.1002/prep.202000311