

## مروری بر فرآیند تولید سیلیکون متخلخل

سعید نوذری<sup>۱</sup>

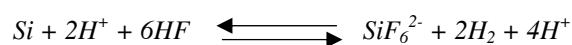
گروه صنایع شیمیایی و مواد غیرفلزی ساصل، پژوهشکدهی علوم و فناوری شیمیایی

\*E-mail: snozary@gmail.com

(تاریخ وصول: ۸۷/۱۱/۷ ، تاریخ پذیرش: ۸۸/۳/۴)

### چکیده

در این مقاله، یک سیستم انفجاری قوی معرفی شده است که در آن سیلیکون متخلخل به عنوان زمینه‌ی میزان، پذیرای مواد اکسید کننده‌ی مختلف می‌باشد. در ابتدا به منظور ایجاد سیلیکون متخلخل و آماده‌سازی سطح، روش حکاکی الکتروشیمیایی معرفی شده است و سپس محصول بدست آمده برای ایجاد کامپوزیت‌های مریوطه، تحت شرایط پردازش قرار می‌گیرد. در این فرآیند، ویر سیلیکون تک کریستال، در نقش آند برای تشکیل سیلیکون متخلخل اکسایش می‌یابد. فرآیند اکسایش به پارامترهایی نظیر مقاومت ویژه‌ی سیلیکون، ترکیب الکتروولیت، جهت کریستالوگرافی، دما و دانسیته جریان بستگی دارد. طی واکنش صورت گرفته، سیستم در مجاورت  $HF$  به  $SiF_6^{2-}$  و  $H_2$  تبدیل می‌شود:



در مرحله بعد، حفره‌های ایجاد شده توسط روش‌های خاصی بوسیله عوامل اکسید کننده مختلف، پر می‌شود که با توجه به نوع ماده پرکننده، خصوصیات انفجاری محصول بدست آمده تغییر می‌کند. در این موارد، معمولاً نمک‌های نیترات و پرکلرات به عنوان اجزاء اکسید کننده استفاده می‌شوند. محصولات به دست آمده، پایداری مکانیکی مطلوب داشته، به روش‌های معمول و قابل کنترل مستعمل می‌شوند و پایداری بلند مدت دارند. میزان انرژی حاصل از عملکرد و سرعت واکنش به دست آمده، قابل پیش‌بینی بوده و تکرار پذیر است. میزان انرژی حاصل از انفجار، حداقل  $28\text{ KJ/gr}$  بوده و دمای احتراق در گستره  $2900-4100\text{ K}$  تغییر می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** سیلیکون متخلخل، حکاکی الکتروشیمیایی، اکسایش، خصوصیات انرژیتیک.

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک

**۱- مقدمه**

این محصول برانگیخت. این علاقه‌ی فزاینده در بخشی از کارهای متumerک شده بر روی خصوصیات و کاربردهای بالقوه‌ی PSi جلوه‌ی بیشتری داشت. در یک مقاله‌ی منتشر شده در سال ۲۰۰۰، مشخص گردید که تعداد کارهای انتشار یافته‌ی مرتبط با این موضوع، در بین سالهای ۱۹۹۱ و ۱۹۹۵ به صورت نمایی، رشد یافته است [۲]. از سال ۱۹۹۲، PSi به عنوان یک ماده‌ی واکنش پذیر شناخته شد. در بررسی‌های صورت‌گرفته در طی سال‌های اخیر، پدیده‌ی انفجار مربوط به این ماده به صورت تصادفی مشخص شد. در سال ۱۹۹۲، برد<sup>۶</sup> و همکاران وی [۳] دریافتند که نیتریک اسید غلیظ شدیداً با PSi واکنش می‌دهد. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که مقیاس زمانی این واکنش در گستره‌ی چند میلی‌ثانیه می‌باشد. سپس کوالیو<sup>۷</sup> و همکارانش [۴]، انفجار PSi که حفره‌های آن با اکسیژن مایع پرشده است را مشاهده کردند. این پدیده که در دماهای فوق العاده پایین صورت می‌پذیرد، انرژی زیادی معادل با چندین برابر TNT، با سرعتی خیلی بیشتر آزاد می‌کند. انفجار، به این دلیل روی می‌دهد که اکسیژن (که در این دماها به حالت مایع است)، قادر است ساختار مولکولی متخلخل سیلیکون را خیلی سریع اکسید کند و انفجار موثر و خیلی سریعی را سبب گردد. پس از آن، سیلور<sup>۸</sup> و همکاران وی [۵] نیز دریافتند که PSi پرشده از نیترات گادولینیوم، توسط یک عامل محرك می‌تواند منفجر شود.

ساختار اسفنج مانند PSi منجر به افزایش فوق العاده سرعت واکنش اکسیداسیون می‌شود. لایه‌های PSi از اجتماع بلورهای نانومتری به وجود آمده و مساحت سطح درونی آنها تا  $10\text{ cm}^2\text{cm}^{-3}$  رسید. بنابراین، فضای بین سوخت (سیلیکون) و اکسید کننده (یعنی نمک‌های شامل مقدار زیاد اکسیژن) شبیه به مواد منفجره‌ی معمولی پایه‌ی کربن در مقیاس اتمی می‌باشد. سطوح درونی نمونه‌های تهیه شده، تقریباً به طور کامل پوشیده از اتم‌های هیدروژن می‌باشد که غلظت آن می‌تواند تا  $10^{22}$  اتم در هر سانتی‌متر مکعب باشد. این سطح، با حرارت دادن در محیط اکسیژن، به صورت دست‌ساز می‌تواند زمانده‌ی<sup>۹</sup> شود. تنظیم دیگر خصوصیات PSi، مثل تخلخل و

در حال حاضر، سیلیکون (Si) یکی از متداول‌ترین مواد موجود در صنعت، به جهت استفاده در فناوری‌های نوین بوده و عدمه‌ترین کاربرد آن در الکترونیک می‌باشد، به طوری که تاکنون تاسیسات صنعتی زیادی برای تولید چشمگیر سیستم‌های استفاده‌کننده از این ماده (Si) به وجود آمده است.

با وجودی که انرژی بالقوه‌ی واکنش گرمایی سیلیکون و اکسیژن، دارای بازدهی بیشتری نسبت به مواد منفجره‌ی متداول پایه‌ی کربنی می‌باشد، سیلیکون توده‌ای<sup>۱</sup> تاکنون به عنوان یک پایه، در مواد منفجره در نظر گرفته نشده است، چرا که محصولات واکنش در مقایسه با کربن، عدمتای جامد بوده (سیلیکون دی اکسید،  $\text{SiO}_2$ ) و سرعت اکسیداسیون سیلیکون توده‌ای، آهسته صورت می‌گیرد. در مقایسه با سیلیکون توده‌ای، سیلیکون متخلخل<sup>۲</sup> (PSi)، خصوصیات کاملاً متفاوت و شکل ساختاری استثنایی دارد. وجود تخلخل در سیلیکون به علت نفوذ بیشتر اکسیژن در میان لایه‌های سطحی  $\text{SiO}_2$ ، سرعت اکسیداسیون آنرا بهشت افزایش می‌دهد. به عنوان مثال، دانشمندان بی برد هاند که مواد سیلیکونی متخلخل اختلاط یافته با نیترات‌پتاسیم، مثل باروت که مخلوطی از کربن، نیترات‌پتاسیم و گوگرد است، حالت انفجاری دارند.

PSi اولین بار به طور تصادفی در سال ۱۹۵۶ توسط اهلر<sup>۳</sup> [۱] در ایالات متحده کشف گردید. در آن هنگام، اهلر و اینگبرگ<sup>۴</sup> در حال توسعه فرایندی برای تمیز کردن و شکل‌دهی سطوح سیلیکون و ژرمانیوم بودند، که مشخص شد تحت شرایط مختلف، یک محصول خام به شکل فیلم ضخیم قهقهه‌ای یا قرمز تیره، در سطح ماده تشکیل می‌گردد. در آن هنگام، یافته‌های بیشتر به دست نیامد و فقط در بادداشت‌های آزمایشگاه بل<sup>۵</sup> از آن یاد شد.

على رغم کشف این نوع سیلیکون در دهه ۱۹۵۰، جامعه‌ی علمی تا اواخر دهه ۱۹۸۰، علاقمند به این موضوع نبود. بعدها مشخص شد که اگر ویفرهای سیلیکون در معرض انحلال شیمیایی و الکتروشیمیایی قرار گیرد، می‌تواند از خود، نور منتشر کند. نتیجه‌ی منتشر شده، علاقه‌ی محققین را به سمت خصوصیات الکتریکی و نوری

۱- Bulk

۲- Porous Silicon

۳-Uhlir

۴-Ingeborg

۵-Bell

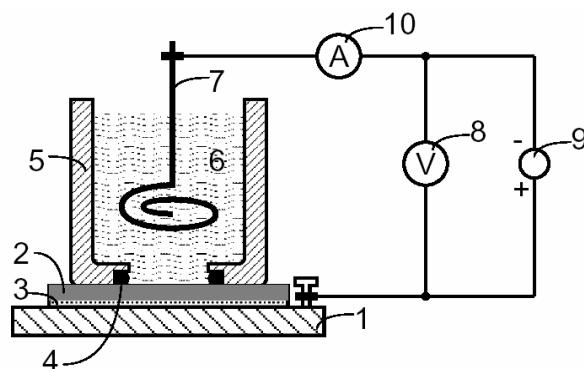
[۷]. در این قسمت، مطالبی در رابطه با فرایندهای متداول برای تهیه، روش‌های خشک‌کردن و درنهایت، تغییرسطح PSi آورده شده است.

## ۲- فرایند تهیه

### ۲-۱- فرایند آنودیزیاسیون

بهروش اکسایش الکتروشیمیایی قابل تهیه است. ویفر سیلیکون تک کریستال به عنوان آند برای تشکیل PSi، اکسیده می‌شود. این فرآیند در یک الکترولیت که مخلوطی از هیدروفلوریک اسید (HF)، و اتانول باشد، صورت می‌گیرد. فرآیند اکسیداسیون، به پارامترهایی نظیر مقاومت ویژه سیلیکون، ترکیب الکترولیت، نوع ویفر Si (نوع n یا p)، جهت کربستالوگرافی، دما و دانسیته جریان بستگی دارد. PSi به دست آمد، اسفنج مانند بوده و اسکلت آن از خوش‌های اتمی تشکیل شده است [۸]. پیل الکتروشیمیایی مورد استفاده در تشکیل PSi، به طور شماتیک در شکل (۱) نشان داده شده است:

یکی از مزایای چنین دستگاهی، سادگی آن می‌باشد. در این فرآیند، ویفرسیلیکون (۲) به عنوان آند، ایفای نقش می‌کند. سطح پایینی آن (۳) در تماس با یک صفحه‌ی آلومینیوم (۱) است که به منبع تغذیه‌ی (۹) متصل شده است. اگر مقاومت ویژه ویفرسیلیکون پایین باشد، به دلیل تماس‌اهمی مطلوب، ممکن است این تماس‌فلزی نیاز نباشد.



شکل ۱- نقشه‌ی دستگاه ایجاد

- ۱- صفحه‌ی آلومینیوم، ۲- ویفرسیلیکون، ۳- سطح پایینی، ۴- اورینگ، ۵- ظرف اسپوانه‌ای، ۶- الکترولیت، ۷- سیم‌پلاتین، ۸- ولت‌متر، ۹- پیل الکتروشیمیایی، ۱۰- آمپرسنچ [۹].

اندازه‌ی حفره، برای حصول مخلوط‌های استوکیومتری اتم‌های برهم‌کنش‌دهنده و اکسیدکننده‌های متفاوت به راحتی امکان‌پذیر است. علاوه بر این، ساختار اسفنج مانند PSi اسکلت نسبتاً پایدار مکانیکی را برای اکسیدکننده‌ها تامین می‌کند. بنابراین نقش همزمان ماده‌ی واکنشگر و تا حدودی ماده‌ی بسته‌بندی کننده را ایفاء می‌کند.

مواد پیروتکنیک متداول که تاکنون به عنوان فعال کننده‌ی کیسه‌ی هوای استفاده می‌شوند، معمولاً مخلوطی از پودرهای فشرده شده برای تشکیل قرص‌ها بوده‌اند. در این موارد، سوخت و اکسیدکننده، هیچگاه در مقیاس اتمی مخلوط نمی‌شود. این امر، منجر به واکنش خیلی آهسته‌تر نسبت به سیستم‌های PSi / اکسیدکننده می‌گردد. اگرچه PSi هیدروژنه شده، بدلیل کارکرد آن، فقط در دماهای پایین، احتمالاً به عنوان جنگافزار، موثر نباشد، کارکردهای دیگری مثل پرتتاب ماهواره‌ها برای خصوصیات انفجری آن، در نظر گرفته شده است [۶].

در این مقاله، مروری بر تلاش‌های صورت گرفته در جهت توسعه‌ی نوع جدیدی از مواد پرانرژی مبتنی بر لایه‌های PSi انجام شده است که در آن، زمینه‌ی PSi با اکسیدکننده‌های مختلف ترکیب می‌شود. این سیستم‌ها، ضمن برخورداری از پایداری مکانیکی مطلوب، بهروش‌های معمولی و کنترل پذیر قابل اشتعال هستند و پایداری بلند مدت دارند. خروجی انرژی و سرعت واکنش این مواد، قابل پیش‌بینی بوده و تکرار پذیر می‌باشد.

## ۲- سیلیکون متخلخل

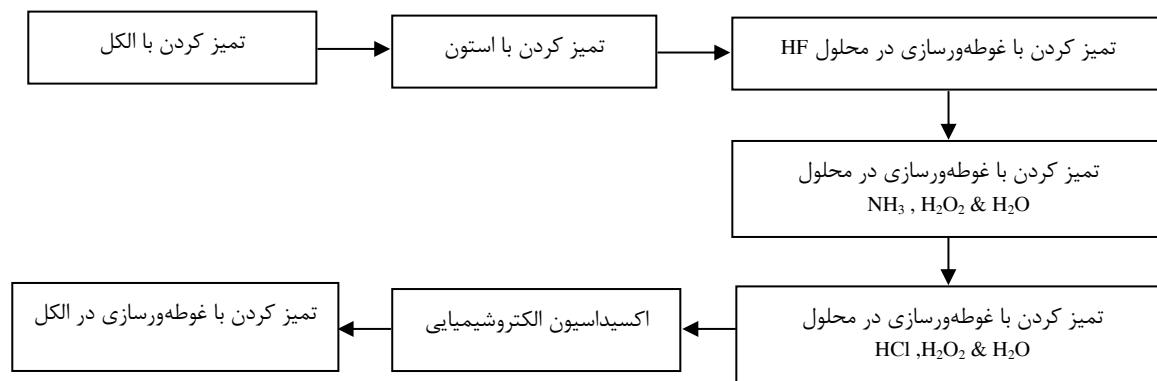
تخلخل، به صورت کسر حفره‌های موجود درون لایه‌ی PSi تعریف می‌شود و می‌تواند به راحتی توسط اندازه‌گیری‌های وزنی تعیین شود. تخلخل PSi از ۴٪ برای لایه‌های ماکروپوروس تا ۹۵٪ برای لایه‌های مزوپوروس تغییر می‌کند. مقدار تخلخل، نوعی پارامتر ماکروسکوپی بوده و هیچ اطلاعاتی راجع به میکروساختار لایه، در اختیار قرار نمی‌دهد. در حقیقت اگر اندازه‌ی حفره و توزیع آن در نمونه به دست آید، خصوصیات آن نمونه صحیح‌تر پیش‌بینی می‌شود. بنابراین PSi براساس اندازه‌ی حفره‌ها به سه‌دسته تقسیم می‌شود: ماکروپوروس (اندازه‌ی حفره‌های بیشتر از ۵۰ nm)، مزوپوروس (اندازه‌ی حفره‌های بین ۲ تا ۵۰ nm) و میکروپوروس (اندازه‌ی حفره‌های کمتر از ۲ nm).

بیشتر از  $50\text{ }\mu\text{m}$  مناسب می‌باشد. در صورتی که لازم باشد ممکن است اشعه UV نیز در فرایند اکسیداسیون وارد شود [۷و۸]. ترتیب مراحل صورت گرفته در شکل (۲) نشان داده شده است.

به منظور اجرای فرایند در مقیاس صنعتی و کاربردی نمودن محصول، لازم است که در مرحله تولید، دوپارامتر مورد بررسی بیشتر قرار گیرد. اول این‌که، لایه‌ها حتی‌المکان ضخیم باشد، تا بیشترین قدرت انفجاری در کوچکترین سطح به دست آید و ثانیاً جهت رسیدن به کوتاه‌ترین زمان‌های حکاکی، سرعت رشد آنها حتی‌المکان زیاد باشد. در روش حکاکی الکتروشیمیایی، معمولاً دانسیته‌ی جریان در کل زمان، ثابت نگه داشته می‌شود. دانسیته‌های جریان متفاوت، سطوح دوینگ ویفرهای سیلیکون توده‌ای و زمان‌های حکاکی، از جمله پارامترهایی هستند که منجر به ایجاد لایه‌های متخلخل متفاوت با خواص متفاوت می‌شوند. مشخص شده که اگر لایه‌های PSi، حکاکی طولانی مدت با شرایط جریان ثابت داشته باشند، به لحاظ مکانیکی، نایابدار می‌شوند. دانسیته‌ی جریان بیشتر، منجر به سرعت رشد بیشتر شده، اما نایابداری مکانیکی سریعتر لایه‌ها را نیز سبب می‌شود. حداکثر عمق پایدارترین لایه‌های PSi که بتواند با حکاکی جریان ثابت به دست آید، کمتر از  $200\text{ }\mu\text{m}$  می‌باشد [۶]. ترکیب الکتروولیت مورد استفاده، محلول HF (اسید با آب) است که با بخش معادل اتانول ( $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$ ) اختلاط یافته و نسبت حجمی نهایی  $1:1$  را ایجاد می‌کند [۹].

سطح بالای ویفر، صیقل داده شده و در معرض محلول حکاکی قرار دارد. الکتروولیت (۶) در یک پیل استوانه‌ای (۵) ساخته شده از تفلون (پلیمر شدیداً مقاوم به اسید) قرار می‌گیرد. اتصال پیل به ویفر سیلیکون، توسط اورینگ (۴) (ماده‌ی مقاوم به اسید) آبیندی می‌شود. کاتد ساخته شده از سیم پلاتین (۷) (مقاوم به HF) به شکل مارپیچ درآمده تا در حین فرایند حکاکی، میدان دانسیته‌ی جریان تا حد امکان حفظ شود [۹].

ویفرهای سیلیکون تک‌کریستال، شبیه آندهای معمولی عمل نمی‌کنند، بلکه اتم‌های سطح لایه‌به‌لایه اکسید می‌شوند. در طی اکسایش الکتروشیمیایی، حفرات روی سطح ویفر تشکیل می‌شوند و اتم‌های دیواره اکسید نمی‌شوند [۸]. پیش از انجام فرایند آنودیزاسیون، ویفر سیلیکون تک کریستال بهمنظور زدودن آلودگی‌های سطحی آن و ذرات غبار توسط الکل، استون و همچنین جهت زدودن اکسید طبیعی سطحی آن با هیدروفلوریک اسید، محلول آمونیاک و محلول اسیدی هیدروکلرید شسته می‌شود. سطح تمیز و تازه‌ی ویفر سیلیکون در تماس با محلول اتانول- اسیدهیدروفلوریک قرار می‌گیرد و به عنوان آند در فرایند آنودیزاسیون شرکت می‌کند. خورنده‌ی آند توسط جریان اعمال شده از طریق پیل، ایجاد می‌شود. اعمال جریان DC ثابت، معمولاً برای ایجاد غلظت نهایی پایدار HF به کار می‌رود، که منجر به تشکیل لایه‌ی متخلخل به صورت همگن بیشتر می‌شود و جریان پالسی، بیشتر جهت تشکیل ویفرهای سیلیکون ضخیم با ضخامت



شکل ۲- نمودار تهییه PSi [۸]

ایجاد فیلم‌های سیلیکونی خیلی نازک باشد، حکاکی آلایشی روش مغبیدی است. نشان داده شده که از طریق حکاکی آلایشی با محلول  $\text{HF}-\text{HNO}_3$ ، ایجاد فیلم‌های آلایش شده‌ی نازک در حد ۲۵ آنگستروم امکان‌پذیر می‌باشد [۷].

## ۲-۲- خشک کردن سیلیکون متخلخل

وقتی که آب تبخیر می‌شود، PSi برای ایجاد شکاف، مستعد می‌شود. شکاف‌ها، مخصوصاً در لایه‌های سیلیکون شدیداً متخلخل یا ضخیم دیده می‌شود. منشاء شکاف‌ها به فشار موینگی زیاد ناشی از اندازه‌ی بسیار کوچک حفره‌ها ارتباط دارد. مخصوصاً معلوم شده است که این شکاف‌ها برای نمونه‌های PSi با ضخامت بیشتر از یک مقدار بحرانی خاص ظاهر می‌شود. همچنین در لایه‌های PSi ضخیم، جلوگیری از ایجاد شکاف، تحت شرایط تبخیر معمولی، غیرممکن است. از این‌رو، چند روش مناسب برای حداقل نمودن شکاف‌های ایجاد شده در حین خشک کردن، توسعه یافته است.

### ۲-۲-۱- خشک کردن فوق بحرانی

خشک کردن فوق بحرانی، که اولین بار در سال ۱۹۹۴ برای این منظور اجرا شد، موثرترین روش خشک کردن می‌باشد، اما نسبتاً پرهزینه بوده و اجرای آن مشکل است. این روش مستلزم حرارت‌دهی زیاد مایع موجود در حفره، بالای نقطه‌ی بحرانی آن، جهت اجتناب از نیروی کشش بین سطحی می‌باشد.

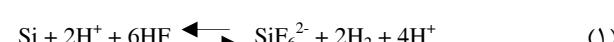
### ۲-۲-۲- خشک کردن سرمایشی

خشک کردن سرمایشی، اولین بار در سال ۱۹۹۵ برای این منظور مورد استفاده قرار گرفت. پس از تشکیل PSi، نمونه در حدود  $50^{\circ}\text{C}$  منجمد شده و تحت خلاء، تضعید می‌شود.

### ۲-۲-۳- خشک کردن پنتان

در این روش، از پنتان به عنوان مایع خشک شونده به جای آب استفاده می‌شود. بهدلیل این‌که پنتان، کشش سطحی پایین‌تر از آب دارد، نیروی موینگی کاهش می‌یابد.

شروع بررسی مکانیسم خوردگی سیلیکون به سال ۱۹۵۸ توسط تورنر<sup>۱</sup> بر می‌گردد. واکنش صورت گرفته به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود [۸].



همچنان‌که در واکنش (۱) نیز مشخص است، معلوم شده که در حین انحلال شیمیایی، گاز هیدروژن آزاد می‌شود. وقتی که محلول HF کاملاً آبی (بدون اتانول) استفاده می‌شود، حباب‌های هیدروژن به سطح می‌چسبند و غیر همگنی جانبی در عمق را به وجود می‌آورند. افزودن ترکیبات فعال سطحی<sup>۲</sup> مثل اتانول، به رفع این مشکل کمک می‌کند. برای حذف موثر حباب، غلطat اتانول نباید کمتر از ۱۵٪ باشد. محلول HF اتانولی، به طور کامل در حفره‌ها نفوذ می‌کند و بنابراین نقش مهمی در هموارسازی وجه مشترک بین ویفر سیلیکون و PSi دارد. وقتی که آندیکردن در یک محلول کاملاً آبی انجام می‌شود، به دلیل عدم قابلیت خیس‌کنندگی و پدیده‌های موینگی، سیال نمی‌تواند به طور کامل در حفره‌ها نفوذ کند. بدون وجود ترکیب فعال سطحی، واکنش انحلال که در وجه مشترک روی می‌دهد، غیریکنواخت است، که منجر به ناهمواری بین سطحی شده و ناهمگنی، ضخیم می‌شود. بالاخره این‌که نقش اتانول، بهبود یکنواختی لایه‌ی PSi توسط حذف حباب‌های هیدروژن و بنابراین بهبود نفوذ الکتروولیت می‌باشد [۹].

### ۲-۱-۲- فرایند حکاکی آلایشی<sup>۳</sup>

دستیابی به PSi، از طریق حکاکی آلایشی و به کارگیری هیدروفلوریک اسید، نیتریک اسید و آب امکان‌پذیر است. در سال ۱۹۵۷ مشخص شد که فیلم‌های آلایش شده در محلول‌های نیتریک‌اسید رقیق / هیدروفلوریک‌اسید غلیظ امکان رشد دارند. تشکیل PSi توسط حکاکی آلایشی، مخصوصاً به دلیل سادگی و حضور عوامل خورنده‌ی سهل‌الحصول، تحت نامهای نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) و هیدروفلوریک اسید (HF) جلب توجه نموده است. علاوه بر این، در صورتی که نیاز به

۱- D.R. Turner  
۲- Surfactant  
۳- Stain-etching

**۴-۲-۲- تبخیر با سرعت آهسته**

روش تبخیر آهسته می‌تواند همراه با شستشو در آب یا اتانول باشد. مشخص شده است که تبخیر آهسته، دانسیته‌ی شکافها را کاهش می‌دهد [۷].

**۳-۲- تغییر سطح سیلیکون متخلخل**

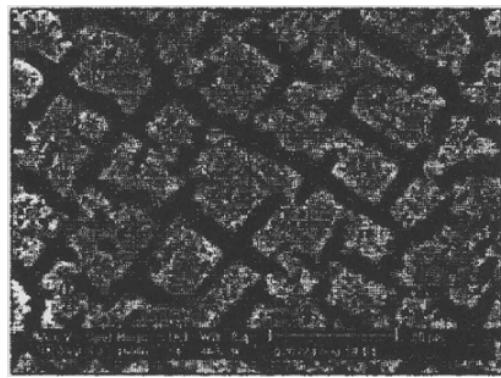
در ادامه‌ی تشکیل PSi، سطح آن با هیدروژن به صورت کوالانس پوشش داده می‌شود. هرچند سطح پوشش یافته‌ی هیدروژنی، وقتی که در معرض اتمسفر بی‌اثر قرار می‌گیرد، برای مدت زمان کوتاهی، به اندازه‌کافی پایدار می‌شود، اما چنانچه به صورت طولانی مدت در معرض قرار گیرد، سطح را مستعد اکسیداسیون با اکسیژن اتمسفری می‌کند. فرایند اکسایش، ناپایداری در سطح را ارتقاء می‌دهد که برای بسیاری از کاربردها نامطلوب می‌باشد. برای بالابردن پایداری در محصولات ایجاد شده، نیاز به غیر فعال سازی سطح PSi در برابر زمانده‌ی طبیعی احسان می‌شود. در حقیقت، این به معنی پایداری در برابر اکسیداسیون طبیعی سطح PSi در هوا می‌باشد. بنابراین روش‌های متعددی برای افزایش پایداری سطح PSi توسعه پیدا کرده است.

روش مرسوم برای تغییر سطح PSi، اکسایش حرارتی می‌باشد. این فرایند، مستلزم حرارتدهی سیلیکون تا دمای بالای  $500^{\circ}\text{C}$  برای اکسایش کامل سیلیکون می‌باشد. این روش منجر به ایجاد لایه‌ی

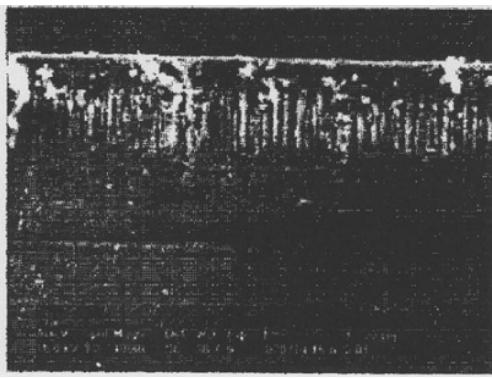
سطحی اکسیدشده‌ی غیرفعال می‌گردد و نمونه‌هایی با پایداری مطلوب نسبت به زماندهی و با الکترون‌های سطحی پایدار ایجاد می‌کند [۷]. تصاویر SEM از سطح نمونه‌های PSi (شکل ۳)، وجود حفره‌های منظم قابل رویت را تائید می‌کند. در SEM برشی نیز وجود میله‌های سیلیکونی نانو در سطح و ویفرهای سیلیکونی تک‌کریستال در بخش زیرین به جسم می‌خورد [۸].

**۳- تهیه‌ی کامپوزیت سیلیکون-نمک****۳-۱- عوامل اکسید کننده**

به دلیل امکان بسته‌بندی و پایداری بلند مدت، معمولاً از اکسیدایزرهای جامد به عنوان عوامل وارد شونده درون حفره‌ها PSi استفاده می‌شود. کارآمدترین اکسید کننده‌ها پرکلرات‌ها و نیترات‌ها هستند، چرا که محتوای اکسیژن بالای دارند و در مقایسه با اکسید کننده‌های دیگر نسبتاً پایدار هستند. علاوه بر این، مشخص شده که پرکلرات‌ها در مقایسه با نیترات‌ها برای برهم‌کنش انفجاری، کارآمدتر هستند. برای کاربردهای صنعتی احتمالی اکسید کننده‌های با کارآمدی کمتر می‌تواند کفایت کند، چرا که راندمان انرژی واکنش خیلی زیاد می‌باشد (جدول ۱).



سطحی



سطح مقطع (برشی)

شکل ۳- تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح سیلیکون متخلخل [۸].

$\text{NH}_4\text{ClO}_4$  رطوبت‌گیر نبوده و شامل آب تبلور نمی‌باشد، در نتیجه پس از تبخیر حلال، از حفره‌ها خارج می‌شود. از بین پرکلرات‌های متعدد بررسی شده،  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ، یکی از اولین نمک‌هایی است که تحت شرایط آزمایش قرار گرفته و یکی از موثرترین آنها می‌باشد. متأسفانه، این نمک خیلی رطوبت‌گیر بوده و انتخاب اول برای اکسیدکننده‌ی مناسب نمی‌باشد. نمک موثر دیگر،  $\text{NaClO}_4$  می‌باشد. این ترکیب، فقط شامل یک آب تبلور بوده و مثل پرکلرات‌های دیگر، رطوبت‌گیر نمی‌باشد، لذا بهترین انتخاب برای کاربردهای صنعتی می‌باشد. با این حال، گوگرد موثرترین و پایدارترین اکسیدکننده‌ی است که تا کنون شناخته شده و رطوبت‌گیر نیز نمی‌باشد [۶ و ۸].

اغلب پرکلرات‌ها مثل  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_{3-x}\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  شامل آب تبلور بوده و رطوبت‌گیر هستند. پرکلرات‌های غیررطوبت‌گیر  $\text{RbClO}_4$  و  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ،  $\text{KClO}_4$  در مقادیر قابل قبول از حلال‌های متداول قابل حل نیستند، در این‌گونه موارد، بیش از ۷۵ مرتبه متوالی پرکردن، برای رسیدن به مقدار قابل قبول اکسیدکننده در حفره‌ها بدون در نظر گرفتن کاهش حجم بدست آمده در هر بار پرکردن مورد نیاز است. با وجود این که آب تبلور و طبیعت رطوبت‌گیری پرکلرات‌ها سبب بروز مشکلات در پایداری بلند مدت آنها می‌شود، با این حال، براساس آزمایشات صورت گرفته، به نظر می‌رسد که حضور آب تبلور برای پایدار نمودن نمک درون حفره‌ها ضروری باشد. به عنوان مثال،

جدول ۱- مقایسه‌ی اکسیدکننده‌های منتخب، HP- اشتعال روی صفحه‌ی فلزی داغ، RH- مقاوم به حرارت، SI- اشتعال استاندارد، Me- متانول، Et- اتانول، Ac- استون [۶].

انفجار			توضیحات	حلال (انحلال‌پذیری) (g/g)	اکسیدکننده
SI	RH	HP		پرکلرات‌ها	
+	+	+	شدیدا رطوبت‌گیر، اما خیلی موثر است.	Me (237/100) Et (166/100)	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
+				Me (6/100)	
+			در حفره باقی نمی‌ماند، واکنش ضعیفتر، به دلیل ایجاد آب اکسیژن کمتری تولید می‌کند.	Et	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$
+				Ac (>6/100)	
+	+			Me (182/100)	
+			در حفره باقی نمی‌ماند، آمدن به سطح طول می‌کند.	Et (152/100)	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
+	+			Ac (137/100)	
+	+	+	کمتر رطوبت‌گیر بوده و درون حفره‌ها می‌ماند (استاندارد)	Me (~181/100) Et (<181/100)	$\text{NaClO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
+				Me	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_{3-x}\text{H}_2\text{O}$
+			بیشترین رطوبت‌گیری، اما بیشترین اکسیژن را نیز ایجاد می‌کند.	Et	
-				Me (<1.7/100)	
-			در همهی حلال‌های متداول، غیر قابل انحلال است.	Et (<1.7/100)	$\text{KClO}_4$
-				Ac (<1.7/100)	
نیترات‌ها					
+			شدیدا رطوبت‌گیر است.	Me (>54/100) Et (54/100)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
+				Me (17/100)	
+			درون حفره‌ها باقی نمی‌ماند.	Et (4/100)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
-				Me (خوب)	
+			واکنش خیلی ضعیف، ممکن است به دلیل حلایت نسبتاً کم باشد.	Et (خوب)	
+				(37/100) پیریدین	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
مواد دیگر					
+	+	+	تنها ماده‌ی غیررطوبت‌گیر که درون حفره‌ها می‌ماند و به واسطه‌ی ذوب شدن پرکردن به راحتی صورت می‌گیرد.	CS (خوب) ذوب می‌شود	گوگرد
+	+	+			

### ۲-۳- پرکردن حفره‌ها

موثرترین روش برای پرکردن حفره‌ها استفاده از اکسیدکننده‌ی مذاب خالص می‌باشد. با این وجود، مشخص شده که این روش به ندرت امکان پذیر است. اگر دمای ذوب اکسیدکننده بیشتر از دمای اشتعال باشد، این روش بطور واضح نمی‌تواند بکار رود. به منظور کاهش دماهای ذوب، آزمایشات با اوتکتیک‌های نمک انجام می‌شود. برای نیترات‌ها اوتکتیک‌های کم دما، کاملاً شناخته شده است، مثلاً  $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$  (وزنی ۲۱/۹٪) نقطه‌ی ذوب  $110^{\circ}\text{C}$  دارد. متأسفانه، کشش سطحی زیاد اوتکتیک از نفوذ آن، به درون حفره‌ها جلوگیری می‌کند. با این حال، گوگرد مذاب بطور موفقت آمیزی حفره‌ها را پر می‌کنند. گوگرد نقطه‌ی ذوب نسبتاً پایین  $113^{\circ}\text{C}$  دارد و مرطوب کننده‌ای مطلوب برای سطح PSi محسوب می‌شود. مرتبه‌های پرشوندگی با این روش، علی‌رغم برابری با روش پرکردن توسط محلول برای رسیدن به نسبت استوکیومتری  $\text{SiS}_2$ ، کافی نمی‌باشد. از این رو لازم است که در این حالت، تخلخل متناسب با برای گوگرد امتحان شده است. ضرایب پرشوندگی بدست آمده کمتر از حالت پرکردن با مذاب آن بود و بنابراین به نظر می‌رسد که این تکنیک‌های پرکنندگی، امید بخش نباشد [۶ و ۱۰].

### ۴- تاثیر پارامترها

روش تهیی آزمایشگاهی، شامل تشکیل PSi و نفوذ نمک در آن می‌باشد. پارامترهای وابسته به این دو بخش، در ادامه توضیح داده شده است.

#### ۴-۱- پارامترهای موثر در تهیی PSi

##### n-Si & p-Si - ۱-۱-۴

ویفرهای سیلیکونی تک‌کریستال نوع p (p-Si) و n (n-Si)، در انواع الکترولیت‌ها خورده می‌شوند. PSi بدست آمده از p-Si، شکننده بوده، لایه‌ی متخلخل بهراحتی اکسید شده و در شرایط محیطی شکسته می‌شود. به نظر می‌رسد که استفاده از این نوع سیلیکون، جهت مصارف کاربردی مشکل باشد.

PSi بدست آمده از n-Si پایدارتر بوده و حفره‌های آن متنقارن می‌باشد. ضخامت و نسبت حفره‌های آن، قابل تنظیم می‌باشد. سطح آن می‌تواند به طور کامل بهبود شیمیایی یابد، لذا

اکسیدکننده‌های تجاری استاندارد، در شکل پودرهایی با اندازه‌ی ذرات بسیار بزرگ‌تر از قطر حفره‌ها تهیی می‌شوند. بنابراین از چندین روش متفاوت برای پرکردن حفره‌های PSi با اکسیدکننده استفاده می‌شود. ساده‌ترین روش، پرکردن حفره‌ها از یک محلول شامل اکسیدکننده می‌باشد. برای این منظور محلول اشباع شده‌ای از اکسیدکننده مورد نظر تهیی می‌شود و به سطح PSi افزوده می‌شود. به دلیل وجود نیروهای مویینگی بالا در حفره‌ها، محلول به درون آنها کشیده می‌شود. برای این منظور، از حللهای آلی متفاوتی استفاده می‌شود که غلظت مختلف از یک اکسیدکننده در آنها وارد شده است. به دلیل سطح آلی دوست PSi، امکان نفوذ آب به درون حفره‌ها وجود ندارد، بنابراین آب نمی‌تواند به عنوان حلحل استفاده شود. پس از آن، برای مدت چند دقیقه، نمونه در دمای محیط خشک می‌شود. در این فرایند، مقدار کمی از اکسیدکننده، رسوبی را روی سطح PSi تشکیل می‌دهد. نمونه‌ی مورد بحث، سپس در دماهای بالاتر حرارت داده می‌شود، که در نتیجه، اکسیدکننده موجود روی سطح ذوب می‌شود و بدین ترتیب در نتیجه‌ی وجود نیروهای مویینگی، به درون حفره‌ها وارد می‌شود. بکارگیری عملیات حرارتی، همچنین موجب پایداری بلند مدت نمونه می‌گردد.

متانول و اتانول انحلال پذیری مطلوب اکسیدکنندها و رفتار آلی دوستی را تواناً دارا می‌باشند. برای دستیابی به بالاترین حد ممکن، ورود اکسیدکننده در حفره‌ها و در نتیجه، نسبت استوکیومتری اکسیژن به سیلیکون حداکثر، می‌توان روش پرکردن متوالی (پی در پی) را مورد استفاده قرار داد. با اندازه‌گیری‌های وزن سنجی، معلوم شده که ۳ مرتبه پرکردن حفره‌ها برای یک محلول  $30\% \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  در متانول، برای رسیدن به نسبت استوکیومتری  $\text{SiO}_2$  مناسب است. پرکردن‌های بیشتر، افزایش قابل توجهی در جرم اکسیدکننده بارگذاری شده ندارد. برای محلول‌های اشباع شده، مثل  $\text{NaClO}_4$ ، کافی است که حفره‌ها را دوباره پر کنیم. بیشترین ضریب پرشدنگی تقریباً ۵۰٪ حجم کل حفره می‌باشد. جالب است که این مقدار، مستقل از نوع اکسیدکننده و روش پرکردن می‌باشد. بنابراین، نیمه‌ی دیگر حجم حفره، بدون بهبود بیشتر ساختار متخلخل نمی‌تواند قابل حصول باشد. برای وارد کردن گوگرد در حفره‌ها، یک حلحل آلی دوست و غیر قطبی نظیر  $\text{CS}_2$ ، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

**۴-۲-۴- پارامترهای موثر در تهیه کامپوزیت‌های PSi-نمک**  
عملکرد کامپوزیت‌های PSi-نمک به فرایند تهیه آنها بستگی دارد.  
پدیده‌های انباری، فقط وقتی به وقوع می‌پیوندد که اتم‌های سیلیکون سطحی در حالت اکسید نشده نگه داشته شوند. نوع نمک و فرایند افزودن آن نیز بر کامپوزیت تاثیر گذار هستند.

**۴-۱-۲- روش‌های افزودن**  
معمولًا نمک مربوطه در الكل حل می‌شود و برای تشکیل کامپوزیت انباری به درون حفره‌ها افزوده می‌شود. جهت نفوذ نمک در PSi، این ماده درون محلول نمک قرار داده می‌شود و پس از تبخیر الكل، کامپوزیت تشکیل می‌شود. کامپوزیت به دست آمده از روش غوطه‌وری-نفوذ پذیری، در روی سطح خود نمک دارد که به لحاظ ایمنی شرایط مساعدی دارد.

در روش دیگر، محلول نمک ممکن است به درون سطح PSi چکانده شود. نمک به درون حفره‌ها نفوذ می‌کند و الكل به صورت همزمان تبخیر می‌شود. نمک باقیمانده در روی سطح، کاهش می‌یابد. وزن نمک در کامپوزیت به دست آمده از روش نفوذ چکه‌ای قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

#### ۴-۲-۴- تبخیر حلال

در نمونه‌های کامپوزیت، الكل تحت شرایط محیطی یا در دسیکاتورهای خلا، تبخیر می‌شود. به دلیل رطوبت نسبی در آزمایشگاه که زیاد و در حد ۹۰٪ است و جذب رطوبت در برخی نمک‌ها، امکان دستیابی به کامپوزیت‌های نمک در شرایط محیطی معمولاً وجود ندارد. رطوبت، همچنین آزمایشات حساسیت را چهار اغتشاش می‌کند. کامپوزیت‌ها درون دسیکاتورهای خلا، قرارداده می‌شوند، به طوریکه تبخیر الكل و نفوذ نمک به طور همزمان صورت گیرد. در انتهای، کامپوزیت خشک می‌تواند از طرف خارج شود [۸].

#### ۴-۲-۳- یون فلزی

در دید کلی، ماده‌ی پرانرژی از اختلاط اکسیدکننده (نمک) و اجیاء کننده (PSi) در مقیاس نانومتری ایجاد می‌شود، اما نوع یون فلزی موجود در نمک نیز نقش اساسی در عملکرد این نوع کامپوزیت‌ها دارد.

PSi‌های بدست آمده از n-Si در تحقیقات مواد پرانرژی ارجحیت دارند.

#### ۴-۲-۱- ضخامت لایه و نسبت حفره‌ای

PSi می‌تواند به صورت لایه ای به ضخامت مشخص و نسبت‌های حفره‌ای که توسط نوع ویفر، مقاومت ویژه، ترکیب الکترولیت، دانسیته‌ی جریان و غیره تعیین می‌شود، تهیه گردد. در کار صورت گرفته، دانسیته‌ی جریان ۱۹ میلی آمپر، زمان خوردگی ۲۰ دقیقه و تابش فرابنفش ۳۰۰ وات برای n-Si به کار گرفته شد. دانسیته‌ی p-Si جریان ۷ میلی آمپر، و زمان خوردگی ۴۰ دقیقه نیز برای p-Si استفاده شد. ضخامت‌های لایه‌ای و نسبت‌های حفره‌ای PSi به دست آمده در جدول (۲) نشان داده شده است.

#### ۴-۳- بیبود سطح PSi

سطح PSi تازه تهیه شده، شامل پیوندهای Si-H است که به راحتی در شرایط محیطی اکسید می‌شود. اکسایش، حتی در حین بررسی با میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>۱</sup> (SEM) نیز ادامه می‌یابد، در نتیجه طیف IR در PSi به دست آمده از p-Si، پیک جذبی پیوند Si-O در حوالی  $1062\text{cm}^{-1}$  را به صورت قابل توجه نشان می‌دهد، که نشان از ناپایداری آن دارد. در نتیجه تلاش می‌شود، PSi تازه تهیه شده درون الكل یا آرگون بی اثر قرار داده شود تا اکسایش اتم‌های سطح PSi جلوگیری شود و نتایج آزمایشات در این موارد بسیار جالب توجه می‌باشد [۸].

جدول ۲- سیلیکون متخلخل با مرتبه‌ی خوردگی متفاوت [۸].

ردیف	نوع ویفر	HF/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (V/V)	ضخامت لایه	درصد حفره‌ای ایجاد شده
۱	n-Si	۳:۱	۳۰ μm	%۴۵
۲	n-Si	۱:۱	۲۰~۲۵ μm	%۵۸
۳	p-Si	۳:۱	۲۰ μm	%۶۵

## ۲-۵- حساسیت کامپوزیت‌های سیلیکونی

یک کامپوزیت سیلیکونی، شامل یک زمینهٔ تک بلوری و یک لایهٔ کامپوزیتی می‌باشد. زمینهٔ حدود ۲۰ mm ضخامت دارد و ضخامت لایهٔ انفجاری حدود ۲۰ میکرون است. بدلیل مشکل بودن ارزیابی حساسیت لایهٔ کامپوزیتی، روش استاندارد ویژه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. تست ضربهٔ حساسیت شدید نسبت به انفجار را نشان نمی‌دهد، با این حال مقداری از سطح پایه<sup>۱</sup> به طور اندک می‌سوزد. کامپوزیت‌های فشرده شده، به سطح پایه می‌چسبند و امکان تمیز شدن توسط استون یا الکل وجود ندارد. وقتی که سطح پایه‌ها از حالت تحت فشار خارج می‌گردد، آزمایشات<sup>۲</sup> EDX نشان می‌دهد که مقدار قابل ملاحظه‌ای عنصر سیلیکون بر روی آن وجود دارد. اتم سیلیکون می‌تواند با فلز پایه واکنش دهد. هیچ آثاری از نمک، در طیف EDX تشخیص داده نمی‌شود.

جرقهی الکترواستاتیک KV ۱۵-۲۵، برای تست کامپوزیت، مورد استفاده قرار گرفته است. در این آزمایشات، جرقه و صدا مشاهده شده است و منطقهٔ ناچیزی از بخش مورد بررسی کدر می‌شود، که سطح برخی از نمونه‌ها مجدداً تغییر وضعیت می‌دهد. همهٔ داده‌های حساسیت توصیف شده به عنوان بخشی از آزمایشات اولیه در نظر گرفته می‌شود. پیچیدگی فرایند تهیه و ساختار پوسته‌ای بخصوص ویفر، داده‌های حساسیت را تنها مرجع ارزیابی ایمنی و مقایسه متقابل قرار داده است [۱۱].

## ۳-۵- بررسی پدیدهٔ انفجار

کامپوزیت‌های سیلیکونی بررسی شده تاکنون، عمدتاً از ویفرسیلیکون تک کریستال ساخته می‌شوند و در واقع فیلم مستقر بر روی بستر تک کریستال، از پیوندهای Si-Si تشکیل یافته است. با این حال، نتایج آزمایشگاهی صورت گرفته بر روی نمونه‌های ویفر، نشان داده‌اند که پدیدهٔ انفجار برای پودرهای پلی‌سیلیکونی نیز به وقوع می‌پیوندد.

برای تهیه این نوع محصولات، پودرهای پلی PSi در محلول الکل، غوطه‌ور شده و نمک حل شده جذب آنها می‌شود. سپس حلal زدایی پودرهای کامپوزیتی از اتانول در دسیکاتور خلاء انجام می‌شود و برای

آزمایشات انجام شده، نشان داده‌اند که عملکرد کامپوزیت‌های سیلیکونی با یون فلزی تغییر می‌کند. برای این منظور، کامپوزیت‌هایی که فرایند تهیه‌ی آنها یکسان باشد، با یکدیگر مقایسه شده‌اند. در مورد نمک‌های نیترات، کامپوزیت‌های تهیه شده از یون‌های گادولینیوم، ابریوم و لانتانیوم، توسط جرقه‌ای با ولتاژ خاص مستعد انفجار بودند، در حالی که کامپوزیت‌های تهیه شده از یون‌های لیتیوم، سدیم، باریم و کروم این توانایی را نداشتند. در مورد اول نیز توانایی انفجار هر کامپوزیت، متفاوت از دیگری تشخیص داده شد. نمی‌توان اطمینان داد که در این مورد یون‌های لانتانید نقش ویژه‌ای ایفاء می‌کند و اهمیت زیاد دارد که تاثیر یون روی کامپوزیت‌های سیلیکونی، بیشتر مطالعه شود [۸].

## ۵- خصوصیات انرژتیک

### ۱-۵- تکنیک‌های اشتعال

براساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده، مواد منفجره‌ی پایه‌ی PSi، با عوامل نوری، الکتریکی، حرارتی یا مکانیکی اشتعال پذیرند. اشتعال مکانیکی به معنی تخرب ساختار متخلخل است که در نهایت منجر به شروع واکنش انفجاری می‌شود. ماهیت سه روش اشتعال دیگر، ایجاد نقاط داغ جهت آغازش موضعی واکنش است که سپس سبب اشتعال بقایای نمونه می‌گردد. اشتعال حرارتی همراه با ایجاد یک صفحه‌ی داغ یا حرارت دهنده مقاومتی بخش‌ها انجام می‌شود. باید توجه داشت که در کمتر از یک سطح حرارتی خاص، اکسید کننده تفكیک می‌شود و سیستم منفجر نمی‌شود. بنابراین نمونه فعال باید سریعاً تا دمای اشتعال حرارت داده شود. برای نمونه، دمای اشتعال برخی اکسید کننده‌های مورد مصرف در جدول (۳) آورده شده‌اند [۶].

جدول ۳- دمای آغازش واکنش انفجار برخی از پرکاربردترین اکسیدایزرها (برای مقایسه دمای تفكیک و ذوب نیز داده شده است) [۶].

ردیف	اکسید کننده	دمای آغازش (°C)	دمای ذوب (°C)	دمای تفكیک (°C)	دمای ذوب (°C)
۱	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	۲۲۰	۳۰۰-۴۱۰	۱۸۵-۲۱۰	
۲	NaClO <sub>4</sub>	۴۷۳	۴۷۳	۳۰۸-۳۴۷	
۳	گوگرد	۱۱۳ (دمای جوش = ۴۴۵)	---	۲۳۹-۲۶۷	

۱- Pillar surface

۲- Energy Dispersive X-ray Detector

جدول ۵- حساسیت به جرقه‌ی الکتریکی در پودرهای کامپوزیتی سیلیکون متخلخل- نمک نیترات [۸].

ردیف	کد نمونه	شکل ظاهری	پودری	ج
۱		شکل ظاهری	پودری	پودری
۲	۲	(mg)	۲۰	۲۰
۳	۴	دوره‌ی رسوب دهنی (روز)	۶	۱۱
۴	۴	فاصله بین الکترودها (mm)	۰/۵	۰/۵
۵	E50 (J)		۰/۳۵۳۶	۰/۳۶۶۰

میزان انرژی حاصل از واکنش انفجاری، توسط تست بمب کالریمتری، تاکنون تنها برای  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  در نقش یک اکسیدکننده تعیین شده است.  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  بهدلیل اتحال پذیری بالا در متانول و محتوا اکسیژن زیادی که دارد انتخاب شده است. چنان که پیش از این نیز ذکر شد،  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  شدیداً رطوبت‌گیر می‌باشد، لذا به‌طور کامل خشک نمی‌شود. به عبارت دیگر، این سیستم هنوز به‌طور کامل بهینه نشده است. با این وجود، میزان انرژی برای لایه‌های ویفرهای p-Si پرشده از  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  در نسبت استوکیومتری تقریباً یکسان از سیلیکون و اکسیژن  $E = 7/3 \text{ KJ/g}$  تشخیص داده شده است [۶]. این در حالی است که براساس محاسبات نظری، خروجی انرژی برای این نوع انفجار، در حالتی که از نمک  $\text{KNO}_3$  استفاده شود، در گستره‌ی TNT  $E = 28 \text{ KJ/g}$  می‌باشد [۱۰]. در مقایسه، خروجی انرژی برای  $\text{TNT}$   $E = 4 \text{ KJ/g}$  می‌باشد و برای قدرتمندترین ماده‌ی منفجره‌ی تقریباً  $E = 7/3 \text{ KJ/g}$  می‌باشد. سرعت انتشار موج انفجار، شناخته شده تاکنون  $E = 2000 \text{ m/s}$  می‌باشد. سرعت انتشار موج انفجار، توسط اندازه‌گیرهای بازتاب‌پذیر<sup>۱</sup>، موازی با سطح لایه‌ی PSi تعیین شده است و بیشتر از  $2000 \text{ m/s}$  ارزیابی شده است [۶].

## ۶- نتیجه‌گیری

در این گزارش، نتایج آزمایشات ارائه شده از تلاش‌های دانشمندان، برای توسعه‌ی نوع جدیدی از مواد پرانرژی کامپوزیتی مبتنی بر ساختارهای PSi ارائه شده است. فرایند اصلی برای تهییه PSi، اکسایش الکتروشیمیایی معرفی شده است، که پارامترهای مختلفی در

آغازش جرقه‌ی الکتریکی و مشاهده‌ی انفجار به کار گرفته می‌شود.

از طریق فرایند حکاکی‌شیمیایی، پودر پلی‌سیلیکون به صورت مجموعه وسیعی از حفرات‌میکرو با سطح مخصوص زیاد، به دست می‌آید. با توجه به پارامترهای فرایند، خصوصیات شیمی فیزیکی مثل سطح مخصوص، توزیع حفره‌ها و شکل سطح تغییر می‌کند. تاثیر دمای حکاکی روی PSi از طریق حکاکی شیمیایی پودر پلی‌سیلیکونی در حک‌کننده‌ی HF، بررسی شده است. جدول (۴) نشان می‌دهد که بسته به دمای حکاکی، سطح مخصوص تغییر کرده است.

نمونه‌های پودر PSi پردازش یافته تحت شرایط فرایندی یکسان، پس از اینکه به کامپوزیت‌های پودری تبدیل شدن، برای آغاز جرقه‌ی الکتریکی تحت شرایط آزمایش قرار می‌گیرند. کامپوزیت‌های پودری به صورت مخروطی در یک جا جمع شده و جرقه‌ی الکتریکی با ولتاژ بالای ۱۵ کیلو ولت برای آغاز آنها بکار گرفته می‌شود. پدیده‌ی انفجار پودرهای کامپوزیتی، با توجه به دمای حکاکی آنها رفتار متفاوتی را نشان می‌دهد. به عنوان مثال، نمونه‌ی شماره‌ی ۲ به صورت ناگهانی آتش گرفت و انفجار آشکاری را نشان داد. نمونه‌ی شماره‌ی ۳ به صورت ناگهانی آتش گرفت و عمدۀ آن فوراً منفجر گردید. نمونه‌ی شماره‌ی ۴ نیز رفتاری شبیه نمونه‌ی ۳ داشت و تقریباً همه‌ی آن فوراً منفجر گردید.

برای برآورد صحیح قدرت و ارزیابی پودرهای کامپوزیتی، روش کاربردی GJB772A-97 برای اندازه‌گیری‌های حساسیت جرقه‌ی الکترواستاتیک مواد منفجره و پیشانه‌ها معرفی شده است. E50 به معنی انرژی جرقه‌ی الکتریکی است که با احتمال ۵۰٪ منجر به انفجار می‌گردد. پارامترهای مربوطه در جدول (۵) ارائه شده‌اند [۸].

جدول ۴- مساحت سطح مخصوص پودر سیلیکون متخلخل در دماهای حکاکی مختلف [۸].

نمونه	دمای حکاکی (°C)	مساحت سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g) (BET)
۱	۱۲۲/۶	حکاکی نشد
۲	۲۰	۳۵۹/۶
۳	۲۸	۴۱۶/۶
۴	۳۶	۴۶۳/۴

نتایج آزمایشات نشان داده است که کامپوزیت‌های پودری شکل سیلیکونی، به دست آمده از فرایند حکاکی شیمیایی پودر سیلیکون پلی‌کریستالی، به واسطهٔ داشتن سطح مخصوص زیاد، شدیدتر از سیلیکون توده‌ای آتش می‌گیرند. سطح مخصوص بالای PSi و ناجهی تماس زیاد با اکسید‌کننده منجر به واکنش شدید محصول، توسط عوامل محرك می‌گردد، به طوری که میزان خروجی حاصل از انفجار بیشتر از این مقدار درخصوص TNT می‌باشد.

این فرایند ایفای نقش می‌کنند. سیستم‌های PSi و یک اکسید کنندهٔ با محتوای اکسیژن زیاد با هم ترکیب می‌شوند و برای این منظور، معمولاً از نمک‌های نیترات و پرکلرات به‌دلیل دارا بودن مقادیر زیادی اکسیژن استفاده می‌شود. محصولات بدست آمده به لحاظ مکانیکی و شیمیایی پایدار هستند و توسط جریان الکتریکی پالسی، به روش قابل کنترل اشتغال‌بازیرند. فناوری تولید آنها سازگار با فناوری‌های ساخت استاندارد صنعت سیلیکون می‌باشد.

## - مراجع - ۷

- [1]. A. Uhlir and Ingeborg, "The Process of Developing for Publishing and Shaping the Surfaces of Silicon and Germanium", Bell Syst Tech J., 1956, 35: 333-335
- [2]. Parkhutic, "Analysis of Publications on Porous Silicon: From Photoluminescence to Biology", J. Porous Materials, 2000, V7, Issue 1-3, pp 363-366.
- [3]. P. McCord, S. L. Yao, A. J. Bard., "Chemiluminescence of Anodized and Etched Silicon: Evidence For a Luminescent Siloxane-Like Layer on Porous Silicon", Science 1992, 257 (July 3): 68-69.
- [4]. D. V. Kovalev, Yu. Timoshenko, N. Kunzner, E. Gross and F. Koch., "Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon With Oxygen at Cryogenic Temperatures", Physical Review Letters 2001, 87(6): 683011-683014.
- [5]. F. V. Mikules, J. D. Kirtland, M. J. Sailor, "Explosive Nano-crystalline Porous Silicon and its Use in Atomic Emission Spectroscopy", Advanced Materials, 2002, 14(1): 38-41.
- [6]. D. Clement, J. Diener, D. Kovalev, "Explosive Porous Silicon- From Laboratory Accident To Industrial Application", ICT, Karlsruhe, Germany, 2004, p.5.1-5.11.
- [7]. Wikipedia, The free encyclopedia, "Porous Silica".
- [8]. W. F. Yu, H. Huang, F. D. Nie, H. J. Huang, "Explosion Phenomena Investigation of Nano-structured Porous Silicon Composite", ICT, Karlsruhe, Germany, 2004, p.122.1-122.5.
- [9]. A. Nikolov, "Determination of the Composition and Size of the Luminescent Particles in Porous Silicon by thermal Effusion of Hydrogen", PhD. Thesis, Munchen University, Department of Physics, 2005.
- [10]. [www.patentpedia.us/multiple-stage\\_coal\\_seam\\_fracing/explosive\\_composition.html](http://www.patentpedia.us/multiple-stage_coal_seam_fracing/explosive_composition.html)
- [11]. Unknown, "Preparation of Explosive Nanometer Composite of Porous Silicon-Nitrate Salt", ICT, Karlsruhe, Germany, 2003, p.171.1-171.8.