

## СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 539.83

УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ  
КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

А. С. Юношев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, asyn@ngs.ru

Показано, что при ударно-волновом нагружении смеси порошков  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  давлением 53 ГПа в плоских ампулах сохранения выход кубического нанодисперсного нитрида кремния близок к 100 %.

Ключевые слова: кубический нитрид кремния, ударно-волновой синтез.

Интерес к синтезу новых сверхтвердых материалов сохраняется до настоящего времени, что обусловлено их потенциально широкой областью применения. Развитие квантово-механических методов расчета структуры и свойств веществ привлекло внимание исследователей к двум гипотетическим веществам: нитриду углерода ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ) и кубическому нитриду кремния ( $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [1]. Поиски возможности синтеза кристаллического нитрида углерода еще продолжаются [2], а кубический нитрид кремния уже синтезирован. Предсказанный модуль объемного сжатия  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  достигает 280 ÷ 310 ГПа, что ставит этот керамический материал на третье место по твердости после алмаза и кубического нитрида бора. Дополнительный интерес к  $\text{Si}_3\text{N}_4$  вызывает предположение, что твердость гипотетического  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ , имеющего гексагональную структуру  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , может быть сравнима с твердостью алмаза [1]. В более позднем исследовании [3] полагается, что кубический нитрид углерода  $c$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  имеет модуль объемного сжатия (и, возможно, твердость) больше, чем у алмаза.

До недавнего времени были известны две полиморфные формы нитрида кремния, так называемые  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. В 1999 г. при статическом сжатии в алмазных наковальнях была синтезирована фаза высокого давления нитрида кремния при лазерном нагреве кристаллов кремния, а также аморфного или поликристаллического  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в среде азота при давлении

15 ГПа и температуре 2000 К [4]. В результате была получена прозрачная сфера светло-желтого цвета размером 15 мкм. Анализ материала на просвечивающем электронном микроскопе показал, что синтезированное вещество есть  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Позже кубическая модификация была получена ударно-волновым способом с использованием ударников, метаемых легкогазовой пушкой [5]. Образец представлял смесь чистого порошка  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  субмикронного размера с медным порошком. При давлении 19 ГПа и расчетной температуре 3000 К зарегистрировано появление новой фазы. Выход  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  не наблюдался при давлении 21 ГПа и температуре 1270 К, что, по мнению авторов, говорит о наличии пороговой температуры синтеза. Максимальный выход  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  при ударно-волновом синтезе (давление 49 ГПа, температура 2400 К) составлял  $\approx 80$  %. Продуктом синтеза был порошок  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с размером зерна 10 ÷ 50 нм.

Цель данной работы — синтез кубического нитрида кремния ударно-волновым способом с применением взрывных методов нагружения и получение нитрида кремния в количестве, достаточном для последующего изучения физико-механических свойств. При этом планировалось установить параметры нагружения, необходимые для максимального выхода новой фазы.

Для простоты оценки параметров нагружения синтез проводился в плоской ампуле сохранения. Нагружение осуществлялось либо ударниками из дюралюминия толщиной 5 и 8 мм, ускоренными до 5,3 и 3,4 км/с соответственно при помощи взрыва, либо зарядом литого ТГ 50/50 в контакте со сборкой. Нагружаемые образцы изготавливались статическим и

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН (номер проекта 29), Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-33174) и гранта Президента РФ (номер НШ-2073.2003.1).

Результаты экспериментов по синтезу кубического нитрида кремния

Номер опыта	Состав образца*, %		$\rho/\rho^0$ , %	$p$ , ГПа	$T$ , К	$\eta$ , %	Герметичность
	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Cu					
1	100	0	60	53	9600	0	+
2	100	0	80	40	3000	0	+
3	100	0	80	53	4000	8	–
4	100	0	80	75	6200	25	–
5	67	33	83	40	2300	25	+
6	50	50	70	53	5400	75	+
7	50	50	70	53	5400	80	+
8	40	60	70	53	5370	100	+
9	30	70	75	53	4200	95	+
10	20	80	70	53	5150	100	+
11	20	80	85	40	2000	65	+

Примечание. \*Объемные доли (плотность гексагонального нитрида кремния 3,2 г/см<sup>3</sup>). Обозначения:  $\rho$  — плотность образца,  $\rho^0$  — теоретическая плотность монолита смеси,  $\eta$  — выход новой фазы, +, – соответствуют сохранению и нарушению герметичности ампулы сохранения после эксперимента.

динамическим прессованием чистого порошка  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также его смеси с медью (объемная доля меди варьировалась в диапазоне 30 ÷ 80 %) до плотностей соответственно 60 и 85 % от плотности монолита. Образец помещался в герметичную медную ампулу. Толщина образцов составляла 2 ÷ 3 мм. Предполагалось, что конечное давление в образце за счет многократного отражения плоской ударной волны приближается к начальному давлению в крышке ампулы.

В таблице приведены условия и результаты экспериментов. Расчет динамических параметров нагружения образца осуществлялся методом  $p$ - $u$ -диаграмм. Ударное давление и температура смеси меди и  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> рассчитывались с помощью уравнения состояния типа Ми — Грюнайзена и смесового метода [6]. В качестве «холодной» изотермы для гексагонального нитрида кремния использовалась его изоэнтропа из [7]. Фазовый переход  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в кубическую модификацию не учитывался.

После эксперимента ампула вскрывалась. Для удаления меди сохраненный образец отмывался в HNO<sub>3</sub>, промывался в воде и высушивался. После этого проводился его структурный анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Использовалось излучение Cu  $K_{\alpha}$  с длиной волны 1,5418 Å. С целью более точной оценки содержания кубической фазы в исследу-

емых образцах на дифрактометре ДРОН были исследованы смеси  $\beta$ - и  $c$ -фаз в известных пропорциях. Кубическую фазу при этом брали из экспериментов, аналогичных № 8, 10 из таблицы (в них линии, соответствующие  $\beta$ -фазе, неразличимы).

При динамическом нагружении чистого гексагонального нитрида кремния в интервале давлений 40 ÷ 60 ГПа фазовый переход не обнаружен при сохранении герметичности ампулы. Очевидно, сказывается негативное влияние высокой остаточной температуры, обуславливающей отжиг новой фазы. При давлении в крышке ампулы около 100 ГПа (опыт № 4) выход новой фазы составил 25 %. Однако в этом эксперименте использовался слишком толстый образец (толщина 5 мм). Поэтому волна сжатия успела пройти только два раза по образцу до прихода волны разгрузки со стороны ударника, и давление в нем не превысило 75 ГПа. При этом в крышке ампулы образовалось небольшое отверстие, и часть образца была потеряна. Синтез  $c$ -фазы в этом эксперименте, по видимому, связан с большей скоростью охлаждения образца из-за образования отверстия и, следовательно, более интенсивной разгрузкой. Эксперимент при этом давлении не повторялся.

Для уменьшения остаточной температуры исходный порошок смешивался с медным по-

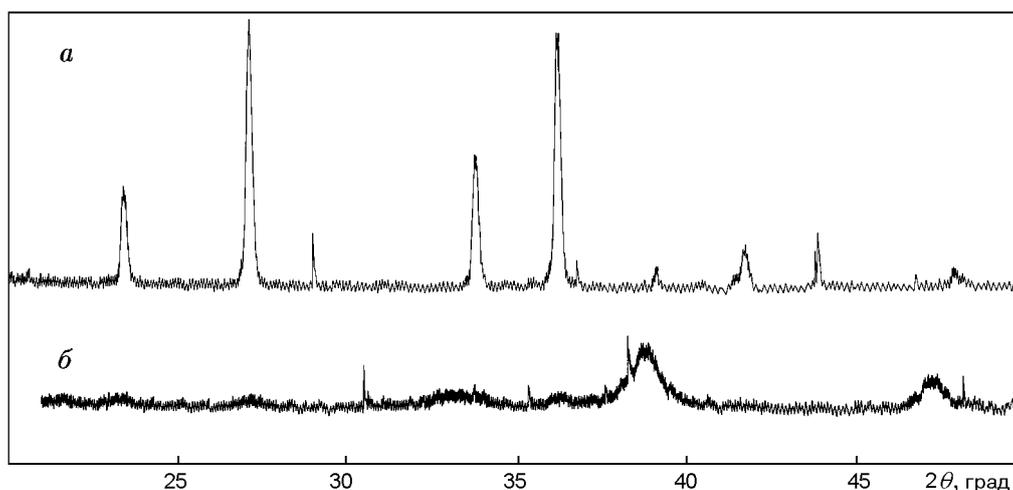


Рис. 1. Дифрактограммы исходного материала  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (а) и кубического нитрида кремния (б), полученного в опыте № 9

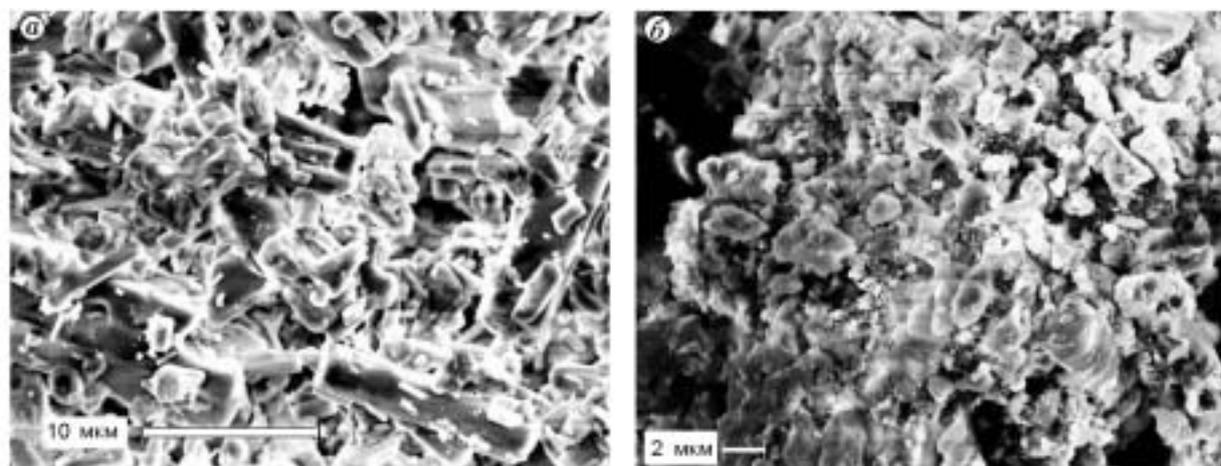


Рис. 2. Электронные фотографии порошков нитрида кремния: а — исходная  $\beta$ -фаза, б — кубическая фаза

рошком. При объемной доли меди более 60 %, пористости образца 1,43 и ударном давлении 53 ГПа выход новой фазы близок к 100 %.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного гексагонального нитрида кремния и образца, полученного в опыте № 9. Для нового материала отчетливо видны три широких максимума, середина которых приходится на углы  $2\theta = 32,2, 38,2$  и  $46,5^\circ$ . Данные максимумы являются самыми интенсивными в интервале  $2\theta = 20 \div 50^\circ$  и с точностью  $0,5^\circ$  соответствуют данным для кубического нитрида кремния из работы [5]. На рентгенограмме рис. 1, б также заметны слабые максимумы, соответствую-

ющие наиболее интенсивным линиям исходной гексагональной фазы.

В результате синтеза образуется  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ультрадисперсный порошок с областью когерентного рассеивания  $\approx 30$  нм, что составляет менее одной трети размера соответствующей области для исходной фазы (0,1 мкм). На рис. 2 показаны фотографии порошков  $\beta$ - и  $c$ -фазы, полученные на электронном сканирующем микроскопе. Наблюдается значительное различие в морфологии порошков.  $\beta$ -Фаза содержит как частицы со средним размером  $1 \div 3$  мкм, так и нитевидные частицы с поперечным размером  $1 \div 3$  мкм, достигающие в длину

15 мкм. Кубическая фаза более однородная по составу и состоит из частиц преимущественно одной фракции —  $1 \div 2$  мкм. Кроме того, в отличие от светло-серого порошка  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , кубический нитрид кремния имеет темно-серый цвет.

Таким образом, при нагружении смеси порошков  $\beta$ -фазы нитрида кремния и меди динамическим давлением  $\approx 53$  ГПа практически весь нитрид кремния переходит в кубическую модификацию. Реализованная схема показывает достоинства взрывного нагружения, позволяющего в одном опыте синтезировать до 0,5 г нанодисперсного порошка  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Автор благодарен В. В. Сильвестрову, В. И. Мали и А. А. Дерибасу за полезные советы при выполнении работы, Т. С. Тесленко за выполнение рентгеноструктурного анализа образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu A. Y., Cohen M. L. Prediction of new low compressibility solids // Science. 1989. V. 245. P. 841–842.
2. Милявский В. В., Жук А. З., Бородин Т. И. и др. Кристаллический сверхтвердый нитрид углерода — от прогноза к синтезу // VI Забабахинские научные чтения, 2001; <http://www.vniitf.ru/rig/konfer/6zst/dokl/sec5/27.pdf>
3. Teter D. M., Hemley R. J. Low-compressibility carbon nitrides // Science. 1996. V. 271. P. 53–55.
4. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., et. al. Synthesis of cubic silicon nitrid // Nature. 1999. V. 400. P. 340–342.
5. Sekine T., Hongliang He, Kobayashi T., et. al. Shock-induced transformation of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to a high-pressure cubic-spinel phase // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76, N 25. P. 3706–3708.
6. Мак-Куин Р., Марш С., Тейлор Дж. и др. Уравнение состояния твердых тел по результатам исследований ударных волн // Высокоскоростные ударные явления / Под ред. В. Н. Николаевского. М.: Мир, 1973. С. 299–427.
7. Hongliang He, Sekine T., Kobayashi T., Hirotsuki H. Shock-induced phase transformation of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Phys. Rev. B. 2000. V. 62, N 17. P. 11412–11417.

*Поступила в редакцию 20/XI 2003 г.*