

## СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ АМПУЛЕ СОХРАНЕНИЯ

А. С. Юношев

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

Реализован синтез кубического нитрида кремния в смеси гексагонального нитрида кремния и порошка меди в цилиндрической ампуле сохранения. Показано, что синтез наблюдается только вблизи оси ампулы, в области маховского отражения ударных волн. Отработана схема нагружения материала с выбросом образца из ампулы в герметичный контейнер. В результате нагружения до 20 % исходного гексагонального нитрида кремния переходит в кубическую фазу.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Кубический нитрид кремния ( $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) — фаза высокого давления нитрида кремния, относительно новый керамический материал [1]. Оценки и эксперименты показывают высокие механические и тепловые характеристики нового материала [2, 3]. В настоящее время данный материал пока не имеет практического применения, что вызвано отсутствием технологии его производства в больших количествах. Поэтому разработка методов его получения является актуальной задачей.

Синтез  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  впервые осуществлен при высоком статическом давлении с использованием алмазных наковален [1]. В качестве исходного материала служил либо кремний в среде азота, либо  $\alpha$ -,  $\beta$ -фазы или аморфный нитрид кремния [1]. Для синтеза  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в статических условиях требуется давление не менее 12 ГПа и температура выше 1500 °С. Для получения кубического нитрида кремния применяются также многопуансонные аппараты статического давления [3]. Количество синтезируемого продукта при этом не превышает нескольких кубических миллиметров.

Синтез  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  возможен под действием высоких динамических давлений, генерируемых ударными волнами. На ударной адиабате гексагонального нитрида кремния  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  при давлении 36 ГПа наблюдается излом, связанный с переходом  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_4$  [4]. Первая попытка сохранить фазу высокого давления нитрида кремния после ударно-волнового

нагружения описана в [5]. При этом использовалась методика плоских ампул сохранения. Минимальное давление, при котором зафиксирован переход фазы низкого давления  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ , — 21 ГПа при температуре ударного сжатия 2000 °С. Превращение в  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ , близкое к 100 %, наблюдается при нагружении смеси порошков нитрида кремния и меди при давлении в образце 50 ÷ 60 ГПа и оцениваемой температуре 2000 °С [6, 7]. В экспериментах с максимальной степенью превращения пористость исходного образца характеризуется соотношением  $\rho_{calc}/\rho = 1.2 \div 1.4$ , где  $\rho_{calc}$  и  $\rho$  — максимальная расчетная плотность и измеренная плотность используемой смеси соответственно. Массовое содержание  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в образце составляло 10 ÷ 15 %.

Оптимальное давление синтеза значительно превышает давление Чепмена — Жуге применяемых в экспериментах мощных взрывчатых веществ (ВВ), таких как тротил и гексоген. Поэтому при синтезе  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  плоские ампулы нагружаются металлическими ударниками, разогнанными до высокой скорости продуктами детонации ВВ, или с помощью пушек. Диаметр ударника обычно не превышает 80 мм [6, 7], что ограничивает объем ампулы сохранения и количество нагружаемого материала до нескольких граммов.

Определенный интерес для наработки материала представляет простая техника детонационного синтеза, в процессе которого фазовое превращение происходит при взрыве смеси мощного ВВ с исходным материалом. Однако при синтезе  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  этот метод пока не позволяет получать необходимый материал в коли-

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-5770.2010.1).

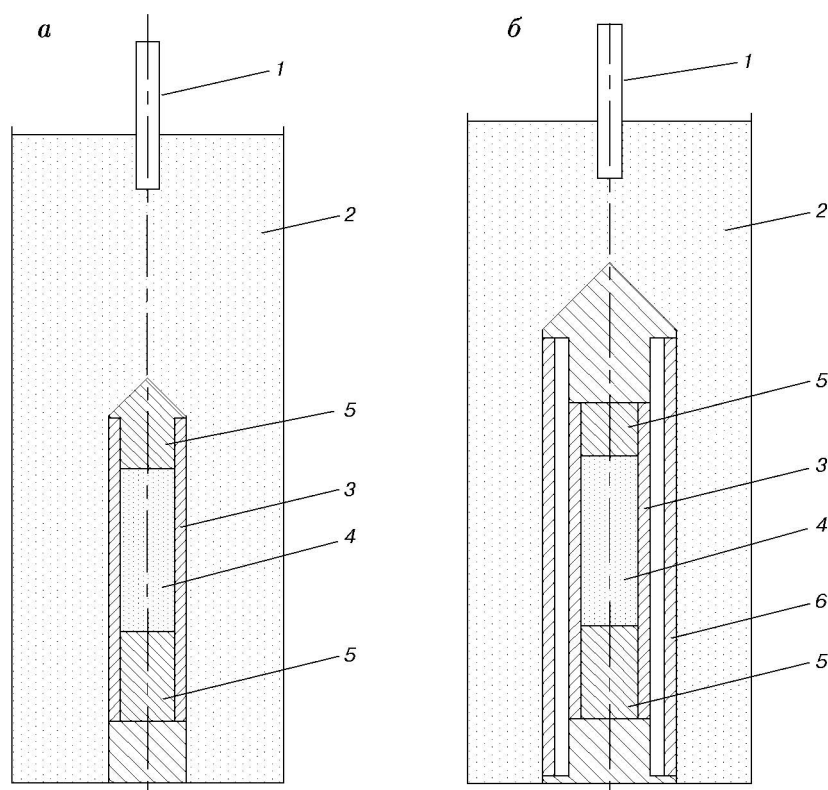


Рис. 1. Цилиндрическая ампула сохранения:

*a* — классическая постановка, *б* — схема с метаемой трубкой; 1 — детонатор, 2 — заряд ВВ, 3 — ампула сохранения, 4 — образец, 5 — стальные пробки, 6 — метаемая труба

честве, представляющем интерес для его наработки [8].

В данной работе динамический синтез  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  выполнен с использованием цилиндрической ампулы сохранения. Эта техника с успехом применялась при синтезе алмаза [9] и вюрцитного нитрида бора [10] в промышленных масштабах, и поэтому было интересно применить ее для получения нового материала. Основное отличие ударно-волнового синтеза  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  от динамического синтеза вюрцитного нитрида бора и алмаза — это большее давление, необходимое для начала превращения исходного материала в фазу высокого давления.

### ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались смесевые образцы, состоящие из порошков гексагонального нитрида кремния и меди, близкие по составу и пористости к тем, для которых в плоских ампулах сохранения наблюдалось почти 100%-е превращение  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_4$  [7]. Исходный гексагональный нитрид кремния (ТУ 48 АзССР

15-81) содержал  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и небольшое количество  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $\approx 3\%$ ). Первые попытки синтезировать  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в цилиндрической ампуле сохранения были выполнены с применением насыпных ВВ плотностью  $0.9 \div 1.0 \text{ г/см}^3$  — аммонита 6ЖВ и гексогена. Опыты проводили в классической постановке (рис. 1, *a*), при которой нагружение ампулы происходит под действием продуктов детонации слоя ВВ, контактирующего с ампулой. Внешний диаметр стальной ампулы 20 мм, внутренний — 14 мм, толщина слоя ВВ — 15 мм. После эксперимента ампулу вскрывали. Образец представлял собой плотный компакт с цилиндрической полостью в центре, в которой находился порошок. Порошок и компакт отдельно очищали от металлических примесей в азотной кислоте и промывали в воде. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного продукта проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) и программы Topas3 [11].

Кубическая фаза нитрида кремния обнаружена только в порошке, извлеченном из цен-

тральной полости вдоль оси ампулы. В периферийной части образца, прилегающей к внутренним стенкам ампулы, фаза высокого давления  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  не обнаружена.

Формирование центральной полости в образце вызвано маховским отражением ударных волн. За фронтом маховской ударной волны давление и температура в образце достигают максимальных значений. Таким образом, по факту синтеза кубической фазы можно предположить, что условия, достаточные для превращения  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_4$  внутри ампулы, реализуются только за ножкой Маха. Размер маховской области, который можно оценить по диаметру полости в центре ампулы, существенно меньше диаметра образца. Следовательно, лишь небольшая часть исходного объема образца подвергается действию давлений и температур, достаточных для фазового перехода.

Максимальный выход кубического нитрида кремния наблюдался при использовании насыпного гексогена и образца из смеси порошков меди и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  при  $\rho_{calc}/\rho = 1.3$ . Содержание  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в материале, по которому прошла волна Маха, согласно РФА, оценивается в 30 %. Диаметр маховской полости точно измерить невозможно, поскольку ее края неровные, а размер монотонно растет в направлении распространения детонации. Примерный диаметр полости при использовании гексогена —  $3 \div 4$  мм, аммонита 6ЖВ —  $1 \div 2$  мм.

**Цилиндрическая ампула с выбросом образца в герметичный контейнер.** Как отмечено выше, в цилиндрической ампуле сохранения изменение фазового состава нитрида кремния наблюдается только в той области образца, по которой прошла маховская ударная волна. Динамические давление и температура в этой части образца определяются скоростью детонации используемого ВВ и ударной адиабатой материала образца. Оценки показывают, что для образца, состоящего в основном из меди и имеющего небольшую пористость, применение насыпных ВВ позволяет получать давление в области ножки Маха, достаточное для синтеза  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ . И задача заключается в увеличении поперечного размера этой области, с тем чтобы увеличить количество фазы высокого давления, синтезируемой за один опыт.

С этой целью на цилиндрическую ампулу с помощью заряда ВВ металась стальная труба (рис. 1, б). В данной постановке экспе-

римента сохранить ампулу герметичной после нагружения не удается. Поскольку объем материала внутри ампулы, ускоренного в волне Маха, существенно возрос, нижнюю часть ампулы отрывало. Диаметр верхней части ампулы после нагружения практически совпадал с исходным (местами больше исходного на 0.2 мм), а размер полости внутри ампулы существенно вырос. При прохождении трехударной маховской конфигурации по образцу его центральная часть сжимается в плоской ударной волне и не меняет своего поперечного размера, а периферийная часть образца компактируется в косых ударных волнах, что вызывает уменьшение диаметра ампулы. Поскольку образец в основном состоит из меди, компактирование происходит до плотности, близкой к плотности меди. Кроме того, периферийная часть образца плотно прилегает к внутренней стенке ампулы и всегда остается внутри ампулы. Следовательно, незначительное изменение диаметра ампулы после нагружения, а также большой размер центральной полости в образце вызваны увеличением размера маховской области.

Для того чтобы сохранить образец из области ножки Маха, было решено присоединить ампулу нижней частью к массивному контейнеру. Из ампулы была также удалена нижняя пробка, чтобы образец после нагружения мог свободно покинуть ампулу (рис. 2). Образец после прохождения по нему маховской ударной волны двигался вниз, вылетал из ампулы и попадал во внутреннюю полость контейнера. Благодаря специально сконструированному герметичному соединению цилиндрической ампулы с контейнером, ампула и соединение после взрыва не разрушались, и продукт синтеза не контактировал с продуктами детонации ВВ. В результате после опыта исследуемый материал практически полностью находился в контейнере, что упрощало его сбор.

В примененной схеме нагружения диаметр стальной ампулы 20 мм, диаметр образца 14 мм, внешний диаметр метаемой стальной трубы 37 мм, толщина стенки трубы 3 мм. В качестве ВВ использовали насыпной гексоген, подпрессованный до плотности  $1.0 \div 1.1$  г/см<sup>3</sup>, толщина слоя ВВ — 15 мм. Образец — пресованная смесь порошков меди и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , массовое содержание нитрида кремния составляло 10 %, пористость образца 1.38.

Поскольку массовое содержание нитрида кремния в образце невелико, давление и темпе-

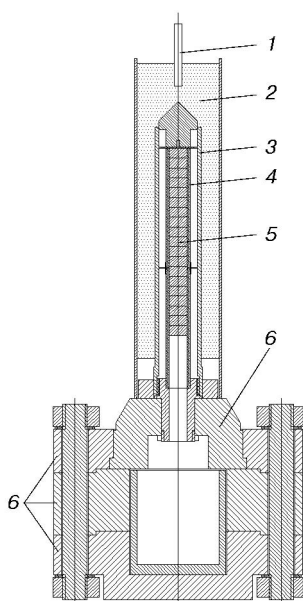


Рис. 2. Схема сборки с выбросом образца:  
1 — детонатор, 2 — гексоген, 3 — метаемая труба,  
4 — ампула, 5 — образец, 6 — контейнер

ратуру в образце за фронтом маховой ударной волны можно оценить по ударной адиабате меди при  $\rho_{calc}/\rho \approx 1.38$  [12]. Скорость ударной волны в меди при  $\rho_{calc}/\rho = 1.2 \div 1.4$ , равная скорости детонации гексогена плотностью  $1.0 \div 1.1 \text{ г/см}^3$ , соответствует давлению в меди  $90 \div 100 \text{ ГПа}$ . Увеличение удельной энергии  $\Delta E$  меди при этом составляет  $\approx 3 \text{ кДж/г}$ . Приращение температуры за фронтом ударной волны оценивалось по формуле  $\Delta T \approx \Delta E/c_v$ , где  $c_v$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Удельная теплоемкость, связанная с тепловым движением атомов, принята равной  $0.42 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$  [13] (теплоемкость меди при постоянном объеме и температуре  $1300 \text{ К}$ ). Вклад в теплоемкость, обусловленный тепловым возбуждением электронов, вычислен по соотношению  $c_{ve} = \beta T$ , где  $\beta = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/(г} \cdot \text{К}^2)$  [14]. Итоговое приращение температуры составило  $\approx 6 \text{ 100 К}$ .

После нагружения образец в ампуле практически отсутствует, а диаметр ампулы в той части, где находился образец, почти не изменяется (рис. 3). В данной постановке проведено три эксперимента. Согласно РФА содержание  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в образцах после очистки их от меди всегда превышало  $20 \%$ . На рис. 4 приведены дифрактограммы исходного нитрида кремния и продукта, полученного в цилиндрической ампуле.

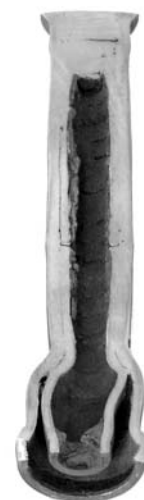


Рис. 3. Разрез ампулы после нагружения

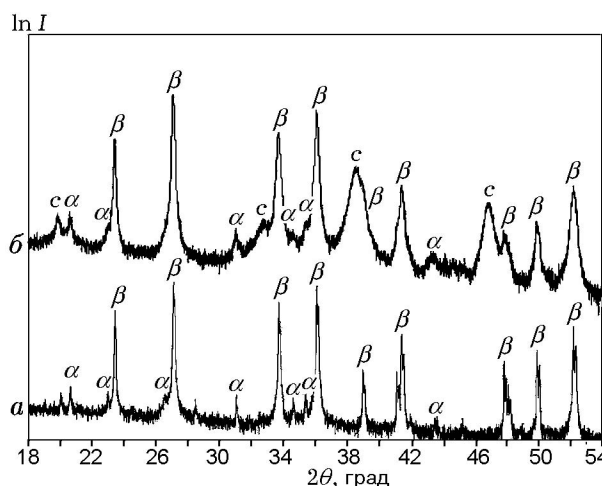


Рис. 4. Дифрактограммы нитрида кремния — исходного (а) и после нагружения в цилиндрической ампуле сохранения (б):  
символами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $c$  помечены пики, относящиеся соответственно к фазам  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $c$  нитрида кремния;  
 $I$  — интенсивность сигнала

рической ампуле. Максимальное содержание  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  составляло  $36 \pm 2 \%$ . Интересно, что количество  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  не было стабильным и находилось в диапазоне  $20 \div 36 \%$ . Большой разброс вызван рядом причин, в основном неконтролируемой неоднородностью перемешивания компонентов образца. Причиной может быть и различная скорость охлаждения образца после нагружения. Температура образца достигала нескольких тысяч градусов, что значительно превышало температуру обратного перехо-

да  $c\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , составляющую 1700 К [2, 3]. Для быстрого охлаждения образца в контейнер насыпали медный порошок. Последний позволял также сохранить контейнер без видимых повреждений после попадания в него горячего образца. Количество насыпаемого порошка специально не контролировалось. Возможно, это и было причиной различий в скоростях охлаждения материала и в конечных содержаниях кубической фазы нитрида кремния.

Следует отметить, что при ударно-волновом синтезе кубического нитрида кремния из  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  образуется большое количество аморфного нитрида кремния [15]. РФА не фиксирует наличия аморфной фазы, что вносит ошибку в оценку содержания  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Так, при синтезе  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в плоских ампулах сохранения количество аморфного нитрида кремния в продукте синтеза составляло десятки процентов, в то время как РФА фиксировал близкое к 100 % содержание  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ . В случае цилиндрической ампулы можно предполагать, что количество аморфного нитрида кремния также значительно.

По данным РФА после ударно-волнового нагружения содержание  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в нитриде кремния увеличивается с 3 до 5 %. Известно, что в статических условиях имеет место только переход  $\alpha \rightarrow \beta$  [16], обратное превращение не происходит. Переход  $\beta \rightarrow \alpha$  не наблюдался и при ударно-волновом нагружении нитрида кремния [17]. В связи с этим увеличение количества  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  можно объяснить появлением в конечном продукте аморфной фазы. Если предположить, что количество  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  после нагружения не изменилось, то реальное содержание  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  не превышает  $12 \div 23$  %. Таким образом, можно считать, что содержание кубического нитрида кремния в образце, нагруженном по описанной схеме, не превышает  $\approx 20$  %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в маховской области не превышал 40 %, что существенно ниже, чем при нагружении подобных образцов в плоских ампулах сохранения. Расчетное давление в образце при использовании схемы с выбросом образца в герметичный контейнер составляет  $90 \div 100$  ГПа, а соответствующая температура превышает  $5000$  °С, при оптимальной температуре  $2000 \div 3000$  °С. Значительное превышение температуры образца над оптимальными значениями создает трудности с сохране-

нием метастабильной фазы  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  после разгрузки до нормального давления.

Выходом из данной ситуации может стать применение ВВ с меньшей скоростью детонации, что приведет, в свою очередь, к снижению давления и температуры ударного сжатия до приемлемого уровня. При этом необходимо также изменить геометрию сборки для того, чтобы область ножки Маха по-прежнему охватывала большую часть образца.

### ВЫВОДЫ

Разработана схема взрывного нагружения материала в цилиндрической ампуле сохранения до давления  $\approx 100$  ГПа с выбросом исследуемого материала в герметичный контейнер.

Реализован синтез кубической фазы высокого давления нитрида кремния  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$  в цилиндрической ампуле сохранения в смеси порошков гексагонального  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и меди. Показано, что синтез происходит только в области маховского отражения ударных волн. Несмотря на то, что условия нагружения не являются оптимальными для синтеза  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ , его содержание в конечном продукте достигает 20 % от исходного количества гексагональной фазы низкого давления.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zerr A., Mische G., et al. Synthesis of cubic silicon nitride // Nature. — 1999. — V. 400. — P. 340–342.
2. Sekine T., Mitsuhashi T. High-temperature metastability of cubic spinel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Appl. Phys. Lett. — 2001. — V. 79, N 17. — P. 2719–2721.
3. Jiang J. Z., Lindelov H., Gerward L., Stahl K., Recio J. M., Mori-Sanchez P., Carlson S., Mezouar M., Dooryhee E., Fitch A., Frost D. J. Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride // Phys. Rev. B. — 2002. — V. 65. — P. 161202(4).
4. He Hongliang, Sekine T., Kobayashi T., Hirotsuki H. Shock-induced phase transition 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.
5. Sekine T., He Hongliang, Kobayashi T., Zhang Ming, Xu Fangfan. Shock-induced transformation of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  to high-pressure cubic-spinel phase // Appl. Phys. Lett. — 2000. — V. 76, N 25. — P. 3706–3708.
6. Sekine T. Shock synthesis of cubic silicon nitride // J. Amer. Ceram. Soc. — 2002. — V. 85, N 1. — P. 113–116.

7. Юношев А. С. Ударно-волновой синтез кубического нитрида кремния // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 132–135.
8. Tatsii V. F., Zhukov A. N., Anan'in A. V., Bavina T. V., Dremmin A. N., Rogacheva A. I., Utkin A. V., Fortov V. E. Cubic silicon nitride: detonation synthesis and properties // Shock-assisted Synthesis and Modification of Materials / A. A. Deribas, Yu. B. Scheck (Eds). — Moscow: Torus press, 2006. — P. 125–126.
9. Crowan G. R., Dunnington B. W., Holtzman A. H. Process for synthesizing diamond / E. I. du Pont de Nemours & Co., Netherlands Pat. Release No. 6 506 395, 1965; U.S. Pat. 3.401.019, September 10, 1968.
10. Дреммин А. Н. Получение высокодефектной вюрцитоподобной модификации нитрида бора в ударных волнах и использование ее для создания режущего инструмента // Горение и взрыв: материалы Четвертого Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, 23–27 сентября 1974 г. — М.: Наука, 1977.
11. Topas/Topas R/Topas P Version 3.0 Technical Reference / Bruker AXS GmbH. — Germany, 2005.
12. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ / под ред. Р. Ф. Трунина. — 2-е изд. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
13. White G. K., Collocott S. J. Heat capacity of reference materials: Cu and W // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1984. — V. 13, N 4.
14. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — 2-е изд., доп. — М.: Наука, 1966. — Гл. X.
15. Юношев А. С. Ударно-волновой синтез и исследование свойств кубического нитрида кремния: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук / Ин-т гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. — Новосибирск, 2007.
16. Андриевский Р. А. Нитрид кремния — синтез и свойства // Успехи химии. — 1995. — Т. 64, № 4. — С. 311–329.
17. Schwarz M. High Pressure Synthesis of Novel Hard Materials: Spinel-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Derivates. — Kassel: Kassel Univ. Press, GmbH, 2005.

*Поступила в редакцию 19/XI 2009 г.,  
в окончательном варианте — 12/IV 2010 г.*

---