УДК 548.33:539.26:536.71

# ОБРАЗОВАНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ФАЗЫ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ УДАРНОМ СЖАТИИ

В. В. Якушев, А. Н. Жуков, А. В. Уткин, А. И. Рогачёва, В. А. Кудакина

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, yakushev@ficp.ac.ru

Изучено влияние условий высокотемпературного ударного сжатия на степень превращения нитрида кремния в кубическую γ-модификацию при давлениях 36 и 50 ГПа в плоских ампулах сохранения. Ренгенографическим методом Ритвелда определен количественный фазовый состав до и после ударно-волнового воздействия. Проведены расчеты температуры, достигаемой при сжатии, и остаточной температуры после разгрузки. Показано, что при 36 ГПа применение высокотемпературного ударного сжатия обеспечивает более высокую степень превращения по сравнению с классическим подходом, основанным на добавлении в состав образцов медного порошка.

Ключевые слова: нитрид кремния, ударная волна, фазовые превращения, высокотемпературное ударное сжатие, уравнение состояния, сверхтвердые материалы.

DOI 10.15372/FGV20150512

#### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к нитриду кремния  $(Si_3N_4)$  в последнее время связан с открытием его модификации высокого давления с кубической структурой (ү-фаза) [1], которая обладает значительной твердостью, сравнимой с твердостью стишовита — фазы высокого давления SiO<sub>2</sub> [2]. Некоторые исследователи ставят стишовит на третье место по этому параметру, после алмаза и кубического нитрида бора [2, 3]. Отмеченная особенность  $\gamma$ -фазы позволяет рассматривать ее как перспективный технологический материал, однако весьма высокие давление (более 15 ГПа) и температура (более 1000 К), необходимые для образования  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, являются главным препятствием не только к промышленному использованию, но и к детальному изучению ее свойств. Поэтому подбор оптимальных условий, при которых можно было бы синтезировать относительно большие количества этого вещества с высоким выходом при приемлемых значениях внешних параметров (давления и температуры), представляется актуальной задачей.

Ранее ү-фазу получали в алмазных нако-

вальнях, в многопуансонных аппаратах, ударно-волновым и детонационным методами [1, 2, 4–8].

Для получения относительно большого количества фазы высокого давления вещества за один эксперимент наиболее подходят ударноволновой и детонационный методы, поскольку в этом случае можно использовать образцы большого размера.

Метод детонационного синтеза эффективен и относительно прост в реализации, однако его применение для получения  $\gamma$ -фазы не позволяет достичь степени превращения выше  $10 \div 15 \%$  [8]. Более высокая степень превращения наблюдается при сжатии вещества в ампулах сохранения (ударно-волновой метод). Впервые ударно-волновым методом  $\gamma$ -фаза была получена при сжатии смесевого образца из  $\beta$ -фазы нитрида кремния и мелкодисперсного медного порошка [4], применявшегося в качестве «холодильника» для закалки образующейся  $\gamma$ -фазы. Значительная степень превращения достигнута при давлениях, приближающихся к 50 ГПа [4, 5].

Известно, что наряду с давлением большую роль в образовании  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> играет высокая температура [1, 4, 9], поэтому для исследования фазового перехода в нитриде кремния и наработки  $\gamma$ -фазы мы предлагаем [10] более перспективный, на наш взгляд, но несколько

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-00989-а).

<sup>©</sup> Якушев В. В., Жуков А. Н., Уткин А. В., Рогачёва А. И., Кудакина В. А., 2015.

| p, ГПа | Состав, % (масс.)                        |          | h, мм | ρ, г/см <sup>3</sup> | Пористость, % | Фазовый состав Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> после<br>ударно-волнового нагружения, % (масс.) |   |  |
|--------|--|----------|-------|----------------------|---------------|---|---|--|
|        |  |          |       |                      |               | $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>  | $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
| 33     | ${\rm Si_3N_4/KBr}$                      | 10/90    | 2.00  | 2.67                 | 4.3           | 22.8(3)   | 76.6(1)                                 | 0.6(4)                                   |
| 36     | $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$              | 100      | 1.00  | 1.73                 | 45.6          | 22.9(6)   | 73.8(3)                                 | 3.3(8)                                   |
|        | ${\rm Si_3N_4/KBr}$                      | 35/65    | 3.04  | 2.54                 | 12.1          | 23.5(4)   | 61.4(4)                                 | 15(1)                                    |
|        | ${\rm Si_3N_4/KBr}$                      | 20/80    | 1.02  | 2.52                 | 11.0          | 21.2(4)   | 59.9(3)                                 | 18.9(9)                                  |
|        | ${\rm Si_3N_4/KBr}$                      | 10/90    | 2.01  | 2.68                 | 4.0           | 23.4(6)   | 41.2(5)                                 | 35.4(1)                                  |
|        | ${\rm Si_3N_4/KCl}$                      | 20/80    | 2.05  | 2.04                 | 4.7           | 25.1(5)   | 63.6(2)                                 | 11.9(8)                                  |
|        | ${\rm Si_3N_4/KCl}$                      | 10/90    | 2.04  | 1.96                 | 4.9           | 24.5(4)   | 52.9(3)                                 | 22.0(1)                                  |
|        | ${\rm Si_3N_4/Cu}$                       | 20/80    | 1.00  | 4.55                 | 30.6          | 22.4(4)   | 73.5(2)                                 | 4.1(5)                                   |
|        | ${\rm Si_3N_4/Cu}$                       | 7.2/92.8 | 1.03  | 5.81                 | 26.5          | 22.6(5)   | 68.0(2)                                 | 9(1)                                     |
| 50     | $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$              | 100      | 1.25  | 1.78                 | 44.0          | 14.4(4)   | 82.7(9)                                 | 0.0(3)                                   |
|        | ${\rm Si_3N_4/KBr}$                      | 35/65    | 1.32  | 2.44                 | 15.6          | 3.7(4)  | 1.6(2)                                  | 95(5)                                    |
|        | $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4/\mathrm{KBr}$ | 20/80    | 1.24  | 2.59                 | 8.5           | 2.9(5)  | 0.7(3)                                  | 96.4(1)                                  |
|        | $\mathrm{Si_3N_4}/\mathrm{KBr}$          | 10/90    | 1.32  | 2.62                 | 6.1           | 8.1(8)  | 6(1)                                    | 85.6(4)                                  |

Фазовый состав образцов после ударного сжатия

менее изученный метод высокотемпературного ударного сжатия [11], относящийся к ударноволновым методам. Указанный метод позволяет повысить температуру вещества при сжатии, способствуя превращению, и заметно снизить остаточную температуру после спада давления, способствуя закалке новой фазы. Эффект достигается за счет добавления в состав образцов веществ с высокой сжимаемостью и теплоемкостью, например щелочно-галоидных солей.

Поскольку повышение температуры ударного сжатия снижает пороговое давление перехода нитрида кремния в  $\gamma$ -фазу [4, 9], можно ожидать, что использование высокотемпературного ударного сжатия позволит уменьшить амплитуду ударно-волнового воздействия без потерь в степени превращения. Целью настоящей работы является изучение перспектив применения этого нового подхода для получения фазы высокого давления нитрида кремния, в частности, определение зависимости степени превращения от условий ударного сжатия.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов было изготовлено четыре серии образцов с различным (по массе) содержанием добавки: с бромидом калия:

 $Si_3N_4/KBr = 35/65, 20/80, 10/90 \%,$ с хлоридом калия:

 $\tilde{Si}_3N_4/KCl = 20/80, 10/90 \%,$ 

с медным порошком:

 $Si_3N_4/Cu - 20/80, 7.2/92.8 \%,$ 

из чистого нитрида кремния без добавок:  ${\rm Si}_3{
m N}_4 - 100~\%.$ 

Компоненты перемешивали путем перетирания в агатовой ступке с добавлением ацетона. Полученные смеси высушивали в вакуумируемом сушильном шкафу при 80 °C и прессовали в таблетки диаметром 20 мм и толщиной 1÷3 мм при максимальном допустимом для пресс-формы усилии 4 т/см<sup>2</sup>. Остаточная пористость образцов составляла  $\approx 4 \div 15$  % для смесей с KBr,  $\approx 5$  % для смесей с KCl и  $\approx 30$  % для смесей с медным порошком (размер частиц меди ≈40 мкм). Используемый порошок нитрида кремния помимо гексагональной  $\beta$ -фазы содержал 24 % ромбоэдрической  $\alpha$ -фазы, что обусловлено особенностями получения методом СВС. Исследование на сканирующим электронным микроскопом показало, что частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имели вытянутую форму размером менее 1 мкм в поперечнике и несколько микрометров в длину. Характеристики образцов приведены в таблипе.

Схема экспериментальной сборки пред-



Рис. 1. Схема экспериментальной сборки:

1 — детонатор, 2 — генератор плоской ударной волны, 3 — таблетка взрывчатого вещества, 4 алюминиевый ударник, 5 — стальное кольцо, 6 база разгона ударника, 7 — ампула сохранения, 8 — образец, 9 — кольцевые зазоры, 10 — стальное охранное кольцо, 11 — стальная подставка

ставлена на рис. 1.

Высокое давление (36 или 50 ГПа) в образцах, заключенных в медные ампулы сохранения, создавалось ударом по крышке ампулы алюминиевой пластиной толщиной 10 или 5 мм, разогнанной продуктами взрыва до 2.5 или 3.3 км/с соответственно. Инициирование детонации проводилось в вершине конической взрывной линзы (рис. 1), которая формировала плоскую ударную волну диаметром 100 мм в таблетке взрывчатого вещества. Продукты взрыва таблетки разгоняли алюминиевый ударник, впрессованный в стальное кольцо. Ударник разгонялся на базе полета и достигал заданной скорости в момент столкновения с крышкой ампулы сохранения. Для предотвращения боковой деформации ампулы ее запрессовывали в стальное охранное кольцо. Образец находился на глубине 5 мм внутри ампулы. Ударная волна, сформированная ударником в крышке ампулы, проходила через образец и распространялась в сторону подставки. Из-за различия динамических импедансов образца и материала ампулы давление в образце увеличивалось ступенчато в результате многократных переотражений ударной волны внутри образца от его границ с медными стенками. Для предотвращения выброса сердечника ампулы с

образцом были предусмотрены кольцевые зазоры, в которые вследствие пластической деформации материала ампулы выдавливалась медь и запирала ампулу. Подставка предотвращала разрушение нижней части ампулы после выхода на ее поверхность ударной волны.

После проведения эксперимента ампула сохранения вскрывалась. Извлеченное из ампулы вещество очищали от добавок щелочногалоидной соли или меди, а также частиц металла, попавших в образец со стенок ампулы, кипячением в концентрированной азотной кислоте в течение 30 мин. Образовавшуюся смесь промывали дистиллированной водой с осаждением осадка в центрифуге. Осадок высушивали в сушильном шкафу при 140 °C.

Рентгенографическое исследование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-4, излучение  $CuK_{\alpha}$ . Рентгенограммы исходного нитрида кремния и очищенного от добавок и примесей продукта, сохраненного после ударно-волнового нагружения, анализировали методом Ритвелда с помощью программного пакета GSAS [12]. Набор использованных в расчетах параметров и методика их уточнения аналогичны изложенным в работе [10]. Погрешность определения фазового состава методом Ритвелда не превышала 1 %. Полученные параметры профиля позволили определить величину микроискажений решеток и размеры кристаллитов сохраненных фаз нитрида кремния. Более подробно результаты исследования влияния ударного сжатия на величину микроискажений и размер кристаллитов планируется представить в отдельной публикации.

Температуру ударного сжатия смесевых образцов и остаточную температуру после разгрузки рассчитывали с использованием УРС компонентов в форме Ми — Грюнайзена и смесевого метода [10]. Для обоснования применения построенных УРС в расчетах температуры были проведены дополнительные эксперименты с использованием манганиновых датчиков. Показано, что при ступенчатом сжатии ожидаемое максимальное давление успевает установиться в образцах до начала разгрузки и времени его существования достаточно для выравнивания температуры между компонентами. Результаты этого исследования кратко представлены в [13, 14].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены экспериментальные



Рис. 2. Результат анализа методом Ритвелда исходного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*a*) и образца Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/KBr 10/90 (*б*), сохраненного после нагружения до 36 ГПа: точки — экспериментальная рентгенограмма, верхняя кривая — расчетная рентгенограмма, нижняя

кривая — разность экспериментального и расчетного профилей; вертикальные штрихи: a — положение линий  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (снизу),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (сверху),  $\delta$  — положение линий  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (снизу),  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (посередине) и  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(сверху)

рентгенограммы и результат их обработки методом Ритвелда для исходного порошка нитрида кремния (рис. 2,a) и нитрида кремния, сохраненного после эксперимента (рис.  $2, \delta$ , образец состава Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/KBr 10/90, нагружение до

36 ГПа). Видно, что в исходном нитриде кремния присутствуют только  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, а после ударного сжатия появляются пики, соответствующие  $\gamma$ -фазе. Степень превращения в этом эксперименте составила  $\approx 35$  %. При давлении нагружения 36 ГПа были проведены эксперименты с образцами, содержащими все типы добавок (KBr, KCl, Cu), а также с образцом из чистого нитрида кремния. Наибольшую эффективность показала добавка KBr, поэтому с ней были выполнены дополнительные эксперименты как при более высоком (50 ГПа), так и при более низком (33 ГПа) давлении.

Количественный фазовый состав сохраненного после эксперимента нитрида кремния, определенный методом Ритвелда, представлен в таблице. Видно, что при p = 33 ГПа  $\gamma$ -фаза в сохраненном веществе отсутствует. При p = 36 ГПа переход в  $\gamma$ -фазу претерпевает только  $\beta$ -фаза, поскольку доли  $\alpha$ -фазы в исходном и сохраненном нитриде кремния практически одинаковы. При p = 50 ГПа наряду с переходом  $\beta \rightarrow \gamma$  наблюдается также уменьшение концентрации  $\alpha$ -фазы в пользу  $\gamma$ -фазы.

На рис. З в соответствии с таблицей приведены зависимости степени превращения нитрида кремния в  $\gamma$ -фазу от содержания добавки в образцах при p = 36 и 50 ГПа. Выбор содержания добавки в качестве независимой переменной позволяет также учесть влияние разогрева за счет пористости, поскольку образцы изготавливались в одинаковых условиях и их остаточная пористость полностью определялась составом образца. При этом, в отличие от пористости, состав характеризует не только разогрев при сжатии, но и охлаждение в разгрузке.

В отличие от эксперимента с давлением



Рис. 3. Степень превращения (A) нитрида кремния в кубическую модификацию в зависимости от содержания добавки в образцах при давлениях нагружения 36 и 50 ГПа

нагружения 33 ГПа, при p = 36 и 50 ГПа  $\gamma$ -фаза в сохраненном веществе присутствует, степень превращения достаточно высока и увеличивается с ростом концентрации добавки в образце. При p = 36 ГПа (см. рис. 3) наибольшая степень превращения наблюдается в экспериментах по методу высокотемпературного ударного сжатия (добавки KBr, KCl), причем при добавлении в образец бромида калия она выше (35 %), чем при добавке хлорида калия (22 %). Наименьшая степень превращения получена в экспериментах с медным порошком (9 %). В экспериментах при p = 50 ГПа (см. рис. 3) с увеличением содержания бромида калия в образцах степень превращения также возрастает и достигает  $95 \div 96$  % для составов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/KBr 35/65 и 20/80. Однако для состава 10/90 наблюдается некоторое ее уменьшение (до 86 %), не получившее пока должного объяснения. При ударном сжатии до p = 36 ГПа образцов чистого нитрида кремния, изначально имевших высокую пористость, степень превращения составила всего 3.3 % (см. рис. 3). Это значение получено расчетом по методу Ритвелда, однако на экспериментальной рентгенограмме четких пиков  $\gamma$ -фазы не обнаружено, что может быть обусловлено ее малым содержанием в образце, большой шириной пиков и их наложением на пики других фаз нитрида кремния. Незначительное количество у-фазы связано, вероятно, с высокой остаточной температурой после разгрузки, которая инициирует обратное превращение. При p = 50 ГПа  $\gamma$ -фаза не сохраняется по той же причине. На значительную остаточную температуру при этом давлении указывают также разложение нитрида кремния с образованием элементарного кремния (2.8 %) и превращение  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу.

Проведенное исследование субструктурных характеристик сохраненного нитрида кремния показало, что во всех экспериментах кубическая фаза образовывалась в нанокристаллическом состоянии с размером кристаллитов 7÷12 нм. При этом размер кристаллитов  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитрида кремния, не перешедшего в  $\gamma$ -фазу, оставался достаточно большим и потому не мог быть точно определен (определение размеров кристаллитов по анализу ширины рентгеновских пиков становится невозможным, когда их размеры превышают 100÷200 нм).

Для всех экспериментов, проведенных при p = 33, 36 и 50 ГПа, выполнены расчеты температуры. С целью сравнения расчеты также



Рис. 4. Результаты расчета температуры образцов при давлениях нагружения 36 (a) и 50 (b) ГПа

проведены при p = 50 ГПа (добавки KCl, Cu), хотя таких экспериментов не проводилось. Параметры образцов были взяты такими же, как в экспериментах при p = 36 ГПа. В расчетах использовали уравнения состояния компонентов образцов и смесевой метод; переход в  $\gamma$ -фазу и сопровождающее этот процесс изменение сжимаемости нитрида кремния не учитывали.

Результаты расчета температуры при p = 36 и 50 ГПа, как непосредственно после сжатия, так и непосредственно после разгрузки, представлены на рис. 4. Для большей наглядности результаты аппроксимированы прямыми линиями по методу наименьших квадратов, хотя реальный ход зависимости может и отличаться от линейного.

Как видно из рис. 4, максимальный диапазон температуры, в котором пребывают образцы во время сжатия и разгрузки, существенно шире при 50 ГПа (900 ÷ 2 800 °С, рис. 4, *б*), чем при 36 ГПа (600 ÷ 1 800 °С, рис. 4, *a*).

Диапазоны температуры после сжатия и после разгрузки образцов с добавкой медного порошка  $(1200 \div 1600 \ ^{\circ}\text{C}$  при  $p = 36 \ \Gamma\Pi a$ ,  $1600 \div 2300$  °C при p = 50 ГПа) целиком лежат внутри соответствующего температурного диапазона для образцов с бромидом калия (800÷1800 °С при p = 36 ГПа, 1200÷2800 °С при  $p = 50 \ \Gamma \Pi a$ ), а также внутри диапазона для образцов с хлоридом калия  $(600 \div 1500 \ ^{\circ}\text{C})$ при p = 36 ГПа,  $900 \div 2400$  °C при p =50 ГПа). Причем относительно диапазона температур для добавки KBr диапазон для добавки медного порошка лежит посередине, а относительно такового для KCl примыкает к верхней границе последнего. Взаиморасположение температурных диапазонов свидетельствует о более сильном (добавка KBr) или одинаковом (добавка KCl) разогреве при нагружении и более сильном охлаждении образцов в ходе разгрузки при высокотемпературном ударном сжатии. По-видимому, этим и объясняется большая эффективность метода высокотемпературного ударного сжатия для получения  $\gamma$ -фазы нитрида кремния при  $p = 36 \ \Gamma \Pi a$ .

Уменьшение содержания добавки в образцах приводит к падению температуры сжатия и росту остаточной температуры. В пределе для образцов из чистого нитрида кремния, обладающих значительной пористостью, эти температуры практически совпадают, поскольку меньшая по сравнению со смесевыми образцами сжимаемость способствует меньшему охлаждению в разгрузке. При p =36 ГПа температура составляет  $\approx 1400$  °C (см. рис. 4,*a*), при p = 50 ГПа —  $\approx 2100$  °C (см. рис. 4,6). Значение 1400 °C практически совпадает с температурой обратного превращения  $\gamma$ -фазы при атмосферном давлении (1370 °C) [15]. Как было сказано выше, в этом эксперименте в сохраненном нитриде кремния  $\gamma$ -фаза не наблюдается, однако пока не понятно, связано ли это с полным обратным превращением в фазы низкого давления или с недостаточным разогревом в ударной волне для начала образования  $\gamma$ -фазы. Значение 2 100 °C хорошо согласуется с наблюдаемым разложением нитрида кремния — оно превышает температуру разложения (1900 °C) [16] приблизительно на 200 °C.

В эксперименте с образцом  $Si_3N_4/KBr$  10/90 при самом низком давлении нагруже-

ния — 33 ГПа — температура ударного сжатия (1500 °C) практически совпадает с таковой в эксперименте с образцом Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/KCl 10/90 при p = 36 ГПа, а остаточная температура (750 °C) всего на 150 °C выше. При этом в первом случае  $\gamma$ -фаза не образуется, а во втором степень превращения составляет 22 %. Это позволяет предположить наличие резкой границы начала превращения при высокой температуре в интервале давления  $p = 33 \div 36$  ГПа.

Исследование сохраненного после эксперимента нитрида кремния проводилось также на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss LEO SUPRA 25. Изображения исходного порошка нитрида кремния до нагружения представлены на рис. 5,*a*, порошка после нагружения до 50 ГПа, практически полностью перешедшего в  $\gamma$ -фазу (96 % превращения), на рис. 5,*б*. Видно, что форма частиц (шестигранные столбики) после превращения в  $\gamma$ -фазу напоминает таковую для исходной  $\beta$ -фазы нитрида кремния. Это плохо согласуется с предложенным ранее механизмом превращения нитрида кремния через жидкую фазу. Поэтому мы предполагаем твердофазный характер превращения, хотя конкретный механизм перестройки структуры все же пока остается неясным. Кроме того, сопоставление размеров частиц  $\gamma$ -фазы на снимках, полученных с помощью электронного микроскопа, с размерами кристаллитов, определенными рентгенографическим методом, свидетельствует о том, что частицы  $\gamma$ -фазы являются поликристаллитными и состоят из весьма большого количества

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

нанокристаллитов.

В работе впервые исследовано образование кубической фазы высокого давления нитрида кремния ( $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) при высокотемпературном ударном сжатии. Показано, что при p =36 ГПа метод высокотемпературного ударного сжатия (добавление в состав образцов порошков KBr или KCl) более эффективен для получения ү-фазы, чем классический подход, основанный на добавлении в образцы медного порошка. Установлено, что независимо от вида добавляемого вещества (KBr, KCl или Cu) рост его содержания в образцах приводит к увеличению степени превращения в  $\gamma$ -фазу. Наибольшая степень превращения при p = 36 ГПа наблюдается в образцах, содержащих KBr, она достигает 35 %. При p = 50 ГПа степень превращения в этих образцах увеличивается до 96 %. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчета температуры ударного сжатия и остаточной температуры после разгрузки. На основании расчетов показано, что добавление KBr в образцы приводит как к их более сильному разогреву, способствующему превращению в  $\gamma$ -фазу, так и к более сильному охлаждению при разгрузке, способствующему закалке этой фазы по сравнению с добавлением в состав образцов медного порошка. Установлено, что  $\gamma$ -фаза образуется в нанокристаллическом состоянии.

Авторы выражают благодарность В. В. Закоржевскому (Институт структурной макрокинетики РАН) за предоставленный нитрид кремния и Н. Н. Дремовой (Центр коллективного пользования при Институте проблем химической физики РАН) за СЭМ-изображения образцов.

Рис. 5. СЭМ-изображение исходного нитрида кремния (a), и нитрида кремния после эксперимента (б)



### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., et al. Synthesis of cubic silicon nitride // Nature. — 1999. — V. 400. — P. 340–342.
- Jiang J.Z., Kragh F., Frost D. J., Ståhl K., Lindelov H. Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride // J. Phys. Condens. Mater. — 2001. — V. 13. — P. L515–L520.
- Leger J.M., Haines J., Schmidt M., Petitet J. P., Pereira A. S., H. da Jomada J. A. Discovery of hardest known oxide // Nature. — 1996. — V. 383. — P. 401.
- Sekine T., He H., Kobayashi T., Zhang M., Xu F. Shock-induced transformation of b-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to high-pressure cubic-spinel phase // Appl. Phys. Lett. — 2000. — V. 76. — P. 3706–3708.
- Юношев А. С. Ударно-волновой синтез кубического нитрида кремния // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 370–373.
- Tatsii V. F., Zhukov A. N., Ananin A. V., Bavina T. V., Dremin A. N., Rogacheva A. I., Utkin A. V., Fortov V. E. Cubic silicon nitride: detonation synthesis and properties // Proc. of VIII Intern. Symp. on Applications of Explosion to Preparation of New Materials (EPNM-2006), September 11–14, 2006, Moscow, Russia. — P. 125–126.
- 7. Таций В. Ф., Жуков А. Н., Ананьин А. В., Дремин А. Н., Рогачева А. И., Уткин А. В., Фортов В. Е. Способ получения кубического нитрида кремния: пат. РФ № 2331578 от 20 августа 2008 г.
- Жуков А. Н., Рогачева А. И., Таций В. Ф., Закоржевский В. В. Химическое выделение нанокристаллической фазы высокого давления γ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из продуктов детонационного синтеза // Перспективные материалы. — 2008. — № 6, ч. 1. — С. 263–266.

- Yakushev V. V., Utkin A. V., Zhukov A. N. Porous silicon nitride under shock compression // AIP Conf. Proc. — 2012. — V. 1426. — P. 1529.
- Кудакина В. А., Якушев В. В., Жуков А. Н., Рогачева А. И. Получение фазы высокого давления нитрида кремния методом высокотемпературного ударного сжатия // Ежегодник ИПХФ РАН. — 2011. — Т. 8. — С. 121– 127. — http://www.icp.ac.ru/images/upload/ file/ipcp-reports/ipcp\_ras\_2011.pdf.
- Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. К., Ярош В. В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. — Киев: Куприянова О. О., 2005.
- 12. Larson A. C., Von Dreele R. B. General structure analysis system (GSAS) // Los Alamos National Laboratoy Report LAUR 86-748. — 2004.
- 13. Якушев В. В., Кудакина В. А., Жуков А. Н., Шахрай Д. В., Ким В. В. Оценка термодинамических параметров при высокотемпературном ударном сжатии нитрида кремния в плоских ампулах сохранения // Сб. тр. Х Междунар. конф. «Ударные волны в конденсированных средах», 16–21 сентября 2012 г., Киев, Украина. — С. 260–262.
- 14. Жуков А. Н., Закиев С. Е., Одинцов Д. Р., Кудакина В. А., Якушев В. В. Оценка скорости теплообмена в процессе ударноволнового получения алмаза, кубического нитрида бора и γ-фазы нитрида кремния на основе простой модели // Там же. — С. 438–441.
- Sekine T., Mitsuhashi T. High-temperature metastability of cubic spinel Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Appl. Phys. Lett. — 2001. — V. 79. — P. 2719.
- 16. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе. — М.: Металлургия, 1984.

Поступила в редакцию 5/VI 2014 г.