

Нитрид кремния — синтез и свойства

Р.А.Андриевский

Институт новых химических проблем Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., факс (095) 292–6511, бокс 11246

Рассмотрены методы получения нитрида кремния и материалов на его основе в виде порошков и консолидированных из них материалов, а также в виде пленок и покрытий. Проанализирована и обсуждена информация о структуре и физико-химических свойствах нитридокремниевых материалов.

Библиография — 172 ссылки.

Оглавление

I. Введение	311
II. Порошки и их консолидация	311
III. Пленки, покрытия, слои	320
IV. Структура и свойства	321
V. Заключение	326

I. Введение

В 1844 г. в журнале «*Annales de Chimie et de Physique*» (Ser.3, 52, 324) В.Бальмен сообщил о синтезе нитрида кремния при нагреве элементарного кремния в среде азота, выделяющегося при разложении цианистого калия. Впервые синтезированный таким образом еще 150 лет назад нитрид кремния вот уже около двух десятилетий занимает наряду с карбидом кремния лидирующее место среди других тугоплавких соединений по количеству публикаций, семинаров, конференций и т.п. Наиболее «урожайной» была, наверное, осень 1993 г., когда в сентябре в Токио прошел симпозиум по кремниевой керамике, в октябре в Штуттгарте состоялась конференция «Нитрид кремния 93», а в ноябре Гавайские острова принимали симпозиум по конструкционной кремниевой керамике. И это после того, как в декабре 1992 г. и в апреле 1993 г. в США прошли представительные симпозиумы Общества исследования материалов и Керамического общества, посвященные научным и технологическим аспектам нитридокремниевых материалов. Такое устойчивое внимание, конечно, не является случайным, оно обусловлено по крайней мере двумя обстоятельствами. Во-первых, замечательными свойствами нитрида кремния — высокими показателями твердости, трибологических и упругих характеристик, низкой плотностью, достаточной механической прочностью и термостойкостью, инертностью по отношению ко многим агрессивным средам, своеобразными электрическими свойствами и, наконец, недефицитностью исходного сырья. И, во-вторых, тем что нитрид кремния — крайне трудный или во всяком случае далеко не простой объект физико-химического исследования и технологических разработок.

Р.А.Андриевский. Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории специального неорганического синтеза ИНХП РАН. Область научных интересов: физикохимия твердого тела, высокотемпературное материаловедение.
E-mail: ara@incp.ac.ru

Дата поступления 25 января 1995 г.

Если первое из указанных обстоятельств определяет довольно широкий спектр возможных применений этого соединения (конструкционные, инструментальные и триботехнические материалы, а также материалы со специальными физическими и физико-химическими свойствами) и всестороннее его изучение специалистами разных направлений, то вторая причина обуславливает необходимость постановки весьма нетривиальных исследований.

Здесь уместно вспомнить работы Г.В.Самсонова, много сделавшего в 50–70-е годы для всестороннего изучения тугоплавких соединений в целом и нитридов в частности.^{1,2} Современная монографическая литература по этому вопросу немногочисленна (см., например,^{3–5}) и представляется в ряде аспектов устаревшей; основная же информация рассеяна по периодическим изданиям и мало доступным сборникам.^{6–9} Последние обзоры^{10–12} посвящены отдельным вопросам и не охватывают всей проблематики в целом. Следует отметить, что химические и физико-химические аспекты в разработке современных нитридокремниевых материалов остаются одними из важнейших и приобретают все большее значение.

В настоящей работе автор поставил цель — по возможности наиболее полно рассмотреть и обобщить новейшие данные о синтезе и свойствах нитрида кремния в виде порошков и материалов на их основе, а также в виде пленок.

II. Порошки и их консолидация

1. Синтез и термическая диссоциация

Для получения порошков Si_3N_4 характерны обычные для порошковой технологии приемы — методы прямого синтеза в различных вариантах, карботермическое восстановление, газофазные реакции синтеза и разложения, а также механическое измельчение как дополнительный вид обработки. В табл. 1 перечислены эти методы и некоторые их разновидности.

Основные методы синтеза нитридокремниевых порошков за последние годы пополнились, пожалуй, только механосинтезом, который получил широкое распространение в синтезе порошков многих тугоплавких соединений и интер-

Таблица 1. Основные методы синтеза порошков нитрида кремния и их разновидности

Метод	Основные реакции	Основные разновидности метода
Прямой синтез компонентов	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ $3\text{Si} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2$	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Плазмохимический синтез. Механосинтез
Карботермическое восстановление	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$	—
Газофазный синтез	$3\text{SiCl}_4 + 16\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{NH}_4\text{Cl}$ $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	Плазмохимический синтез. Лазерный синтез
Диссоциация (пиролиз)	$3\text{Si}(\text{NH})_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$ $(1/n)[\text{SiR}_2-\text{NR}]_n \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{RH} + \text{H}_2$	Лазерное индуцирование
Размол	—	—

металлидов.^{13–15} В работе¹⁶ показано, что использование аммиака при размолу кремния гораздо эффективнее, чем азота. Образующийся при диссоциации аммиака водород связывает примеси кислорода в атмосфере и снижает вероятность образования на поверхности частиц оксинитридной пленки, препятствующей азотированию кремния. Интенсивный размол кремния в аммиаке в течение 150 ч с последующим вакуумным отжигом при 800°C ($\tau = 8$ ч) приводит к образованию α - Si_3N_4 , содержащего, однако, 14,22 ат.% кислорода, 1,28 ат.% железа и 1,99 ат.% титана. Этот результат, безусловно, является обнадеживающим, но вполне очевидна также необходимость дальнейшей оптимизации режимов получения Si_3N_4 методом механосинтеза.

На кинетику взаимодействия кремния с азотом существенное влияние оказывает степень дефектности исходных порошков, что подтверждается методами рентгеноструктурного анализа, ЭПР и ИК-спектроскопии при исследовании размолу кремния.¹⁷ Подробно механизм реакции кремния с азотом был проанализирован ранее в работах^{4, 10}, и мы на этом останавливаться не будем.

В последние годы интенсивно исследовались особенности взаимодействия кремния с азотом применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).^{18–21} На рис. 1 показано изменение расчетной адиабатической температуры горения кремния и степени реагирования в зависимости от давления азота. Здесь показано также влияние степени разбавления исходного кремния нитридом кремния, что сказывается на снижении давления азота и температуры горения. Авторы работы²¹ выделяют три зоны реагирования: в первой (I) горение лимитируется фильтрацией азота, во второй (II) реакция контролируется высокотемпературной диссоциацией нитрида кремния и, наконец, в третьей зоне (III) горение лимитируется реакционной кинетикой. В этой зоне на фронте волны горения имеет место полное превращение кремния в нитрид ($n^* = 1$).

Эксперименты в основном подтвердили эти оценки. На рис. 2 приведена одна из термограмм, полученная при горении смеси Si (50 мас.%) + Si_3N_4 (50 мас.%) в азоте под давлением 50 МПа. Зафиксированная в этих опытах максимальная температура горения (~ 2500 К) примерно на 100–150 К отличается от расчетных значений, что, учитывая приближенный характер оценок адиабатической температуры, можно признать вполне удовлетворительным. Однако согла-

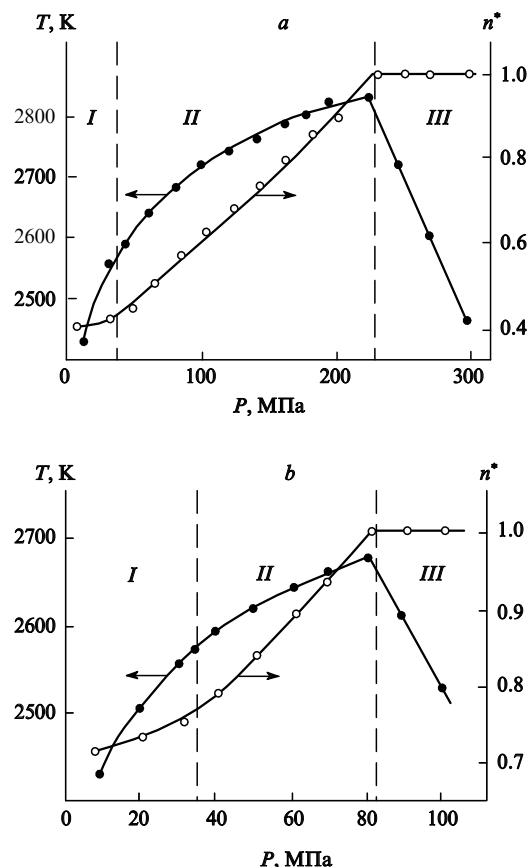


Рис. 1. Влияние давления азота на адиабатическую температуру горения и степень реагирования кремния (n^*). a — Si ; b — $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4 = 50:50$. Расчеты выполнены для пористости 65%. I–III — см. текст

сие теоретических и экспериментальных результатов при других давлениях было не столь хорошим.

Одно из достоинств нитридокремниевых порошков, получаемых методом СВС, состоит в сравнительно низком содержании в них кислорода (0,4–0,6%).²² Это достигается за счет использования чистого исходного сырья (полупроводниковое кремния и тщательно очищенного азота). Рядовые порошки, получаемые методом СВС, характеризуются значительно большим содержанием примесей (например, количество кислорода в них составляет 1,5–2%); изучению их технологических и других свойств посвящены работы^{23–25}.

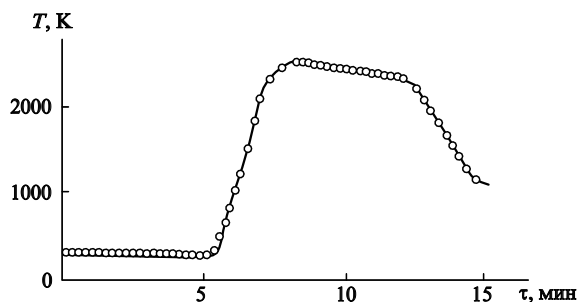


Рис. 2. Типичная термограмма горения смеси $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4 = 50:50$ в азоте под давлением 50 МПа (пористость 65%)²¹

Таблица 2. Влияние температуры диссоциации на свойства ультрадисперсного порошка $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$

$T, ^\circ\text{C}$	$\gamma, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Размер частиц d , нм		Состав		
			по данным БЭТ	по данным ПЭМ	x	y	z
1100	2.614	568	4	10	1.26	0.35	0.61
1200	2.737	555	4	10	1.35	0.40	0.47
1300	2.781	360	6	8	1.45	0.48	0.29
1400	2.783	272	8	6	1.51	0.49	0.28

Примечание. γ — пикнометрическая плотность; S — удельная поверхность.

О хороших экономических показателях метода СВС по сравнению с обычным азотированием кремния сообщается в работе²⁶. По этим оценкам, при годовом выпуске 50 т стоимость 1 кг порошка Si_3N_4 , полученного методом СВС, составляет ~28 долл. США, а полученного обычным образом — соответственно ~33.7 долл. США. Характерно, что основная доля затрат и в том и в другом случае приходится на крайне неэкономичную операцию размола.

Заманчивую идею самораспространяющегося горения газовых силано-аммиачных смесей без добавок кислорода для получения нитридокремниевых порошков пока реализовать не удалось.²⁷ Описан лишь синтез оксинитридных порошков.

Карботермическое восстановление оксида кремния в среде азота давно привлекает к себе внимание исследователей как метод, позволяющий использовать не дефицитное сырье, в том числе и отходы (например, рисовую шелуху²⁸). Получаемые таким способом порошки не отличаются, однако, высокой чистотой и требуют дополнительного размола. Повысить чистоту можно химической очисткой травлением в кислотах.¹¹ Детальное исследование механизма образования Si_3N_4 в условиях карботермического синтеза ($T = 1400 \div 1550^\circ\text{C}$, $p_{\text{N}} = 0.1 \div 6$ МПа) в зависимости от свойств сажи и кремнезема было предпринято в работе²⁹. Показано, в частности, что в интервале давлений азота 2–6 МПа испарение монооксида кремния и образование неравновесных фаз может быть в значительной степени уменьшено, при этом содержание углерода и кислорода в продуктах реакции поддается контролю. Особенности карботермического восстановления кремнезема в азоте рассматривались также в нескольких докладах на Штуттгартской конференции 1993 г.⁹ Сообщалось, например, что известная американская фирма «Dow Chemical Company» разработала технологию карботермического синтеза Si_3N_4 , обеспечивающую получение субмикронного порошка с высоким содержанием α -фазы (> 95%) и сравнительно небольшим содержанием кислорода (2–2.5%) и углерода (0.3–0.5%).³⁰ Подчеркиваются невысокая стоимость этого порошка и его приемлемые технологические характеристики.

Большинство работ, выполненных в последние годы, относится к газофазному синтезу нитрида кремния, причем преимущественно к получению ультрадисперсных порошков (УДП) размером менее 100 нм (в основном $d < 20$ нм).¹⁵ Реакции между парами тетрахлорида кремния (или силана) и их производных с аммиаком, осуществляемые в условиях плазмохимического, лазерного или обычного теплового нагрева, были предметом изучения многих исследователей (см., например, работы^{11, 31–35}). К цитированным работам следует еще добавить работы, посвященные получению карбонитридных порошков.^{31, 35}

Газофазный синтез при соответствующих условиях, обеспечивая гомогенное образование зародышей, в наибольшей степени гарантирует получение нитридокремниевых УДП. Как подчеркивается в обзоре¹¹, применение тетрахлорида

кремния и силана в качестве исходных компонентов имеет известные особенности. С одной стороны, экономичность использования SiCl_4 осложняется необходимостью принятия мер по удалению вызывающих коррозию побочных продуктов (NH_4Cl). С другой стороны, весьма дефицитный силан, также требующий соответствующих мер предосторожности в обращении, обеспечивает получение порошков высокого качества. Тетрахлорид кремния тем не менее получил распространение в промышленном синтезе имида кремния $\text{Si}(\text{NH})_2$. Последний разлагается при $\sim 1000^\circ\text{C}$ с образованием аморфного Si_3N_4 , который, в свою очередь, подвергается отжигу для кристаллизации при 1500°C .³⁶

Из научных результатов изучения газофазных реакций можно отметить выявление особенностей лазерного синтеза нитрида кремния в виде неагломерируемых УДП,³³ а также расчеты термодинамического равновесия в системе $\text{Si}-\text{H}-\text{Cl}-\text{N}$ в интервале температур 800–2600 К с участием SiH_4 , SiCl_4 , их многочисленных производных и имида.³⁷ Детально проанализированы также условия пиролиза в различных средах (аргон, кислород, азот, гелий) кремнийорганических полимеров с поперечными связями.^{38, 39} Использование методов ЯМР и ИК-спектроскопии помогло идентифицировать образование различных промежуточных соединений в этих опытах.

Следует отметить, что использование кремнийорганических полимеров типа полисиланов $[\text{SiR}_2-\text{NR}]_n$ и $[\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-\text{N}]_n$ в качестве прекурсоров при синтезе УДП нитрида кремния и его смесей с карбидом кремния в последнее время получает все большее распространение.⁴⁰ К сожалению, полимерные прекурсоры для Si_3N_4 с идеальным атомным соотношением $\text{Si}:\text{N}:\text{C} = 3:4:0$ не могут быть получены подобно тому, как это имеет место для SiC . Ставшие уже в какой-то степени традиционными плазменные методы синтеза этих продуктов также не теряют своего значения.^{31, 32, 41} Использование лазерной техники характерно преимущественно для исследовательской практики. В последнее время растет число работ по использованию газофазных реакций в условиях проточных термических реакторов. Так, описана термическая диссоциация гексаметилдисилана $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$, подаваемого в потоке газа-носителя гелия (скорость $8.55 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ мин⁻¹, концентрация силана — 16.5 мол.%); некоторые характеристики полученного таким образом УДП нитрида кремния приведены в табл. 2.³⁵

Обращают на себя внимание низкие значения плотности (на ~15% ниже, чем у нитрида и карбида кремния) и неплохое соответствие размера частиц по данным измерений удельной поверхности методом БЭТ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Содержание кислорода оказалось, однако, достаточно высоким. Получаемые аморфные порошки подвергались затем отжигу. Отжиг в аргоне приводил к кристаллизации кубического β - SiC ($T \approx 1300^\circ\text{C}$), а отжиг в смеси $\text{NH}_3:\text{H}_2 = 1:1$ сопровождался кристаллизацией α - Si_3N_4 (1400°C).

Таблица 3. Некоторые характеристики порошка марки Н1 фирмы «Н.С.Старк» после 4- и 12-часового размола

Время размола, ч	$S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$d, \text{нм}$	O, мас. %
0	8.4	220	0.9
4	20	95	2.1
12	30	60	3.0

Время пребывания смеси прекурсор–газ при высоких температурах в реакторе диаметром 25.4 мм и длиной ~200 мм составило менее 0.1 с. Степень превращения в интервале температур от 1100 до 1400°C увеличивалась с 30 до 51%. В течение 30 мин удалось осадить на охлаждаемом жидким азотом вращающемся барабане ~2 г порошка. Отмечается, что для получения неагломерируемых УДП необходимы низкая концентрация прекурсора в газе-носителе (что минимизирует вероятность кластерной коалесценции при условии малой длительности процесса), быстрое расширение газового потока на выходе из термической зоны в среду с низким давлением инертного газа ($10^2 - 5 \cdot 10^3$ Па) и быстрое охлаждение частиц. Такие установки оснащаются также специальными приспособлениями для сбора порошка и его консолидации *in situ* при высоких давлениях вне контакта с окружающей средой.

Продолжают исследоваться закономерности размола нитрида кремния (см., например,^{42,43}). Загрязнение получаемых продуктов материалом шаров и футеровки удается преодолеть, применяя детали, изготовленные из нитрида кремния, однако загрязнение кислородом неизбежно сопутствует размолу. Это можно проиллюстрировать на примере размола порошка марки Н1 фирмы «Н.С.Старк» в специально футерованном аттриторе (табл. 3).⁴²

Использование размолотых порошков способствует повышению плотности спеченных и горячепрессованных образцов.

В заключение этого раздела упомянем еще о некоторых видах нитридокремниевой продукции — волокнах, монокристаллах и сиалоносовой керамике. Получение и свойства волокон из Si_3N_4 проанализированы в обзорах^{11,44}. Практически все химические методы, перечисленные в табл. 1, применимы для получения волокон, однако необходима дополнительная организация кристаллизационных процессов в системах жидкость–пар–кристалл или пар–кристалл для благоприятного роста волокон или нитевидных кристаллов (вискерсов). Описано, например, образование волокон при нагреве имида кремния с небольшими добавками железа или оксида кремния в безокислительной атмосфере при 1200–1500°C или при высокотемпературной обработке поликарбосилана аммиаком. В работе³⁵ также обращено внимание на образование монокристаллических нановолокон (диаметр 30–40 нм, отношение длины к диаметру > 500) с высоким совершенством структуры. Предполагается, что рост этих волокон происходит за счет образования жидких микрокапель кремния при восстановительном разложении ультрадисперсного порошка SiC_xN_y с последующим растворением нитрида и его кристаллизацией. Образование монокристаллов α -фазы (диаметр до 1 мкм, длина несколько микрометров) наблюдалось также в опытах по синтезу нитрида кремния в режиме СВС при давлении 10–180 МПа (см.²¹).

Монокристаллы α - Si_3N_4 (диаметр 1–3 мкм, длина 6–10 мм), полученные в работе⁴⁵ газозафазным методом по реакции $\text{SiH}_x + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ с участием железа как катализатора, были использованы для изучения физико-механических свойств. В графитовом тигле диаметром 300 мм при 1300°C в результате реакции $\text{HSiCl}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ (давление ~65 Па) уда-

лось получить монокристаллы α - Si_3N_4 размером несколько миллиметров.⁴⁶ Извлекали кристаллы с помощью алмазной резки из поликристаллического образца. Отмечается, что монокристаллы с направлением роста $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ содержали гораздо меньше дефектов (трещин), чем монокристаллы с ориентировкой $[0001]$, хотя последние были крупнее.

Под сиалоносовой керамикой обычно понимают соединения, образованные в системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$, имеющие общую формулу $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{ON}_{4-x}$. Недавно был опубликован исчерпывающий обзор,⁴⁷ посвященный свойствам этой керамики, поэтому мы на них останавливаться не будем.

2. Свойства порошков

Составы и размеры частиц большинства промышленных и некоторых опытно-промышленных партий порошков нитрида кремния приведены в табл. 4. Эти данные, обобщенные нами по публикациям^{11,22–25,36,48–50}, в основном подтверждают высказанные соображения о достоинствах и недостатках различных методов их синтеза. По данным работы⁵⁰, к концу 1980-х годов 18 фирм США, Японии и Западной Европы занимались производством ~40 марок порошков Si_3N_4 , причем 35 из них были получены методом прямого синтеза, 3 — диссоциацией имида и по одному — методами карботермического и газозафазного синтеза.

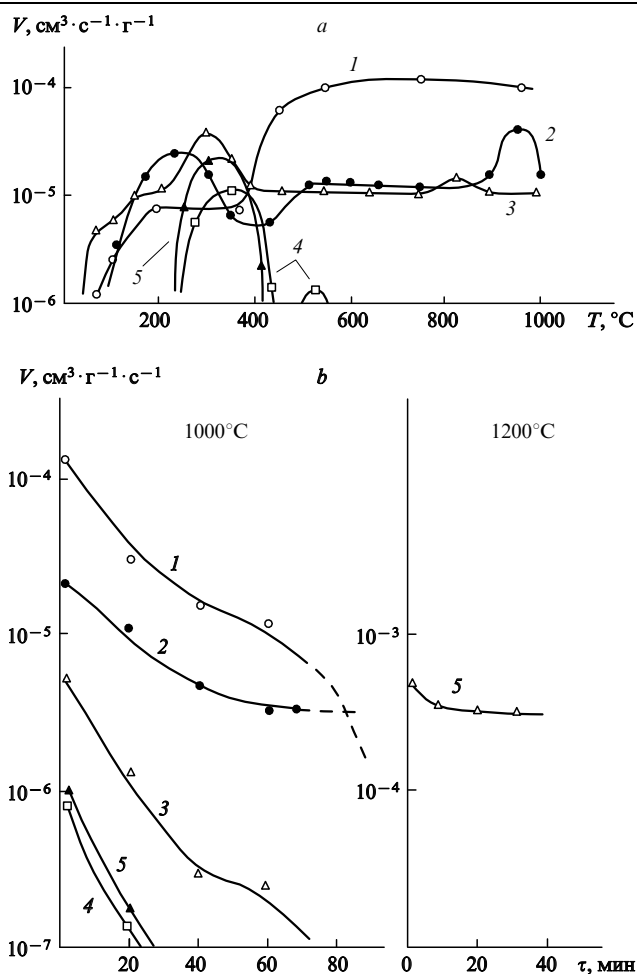


Рис. 3. Температурная (а) и временная (б) зависимости скорости газовыделения при высоковакуумном нагреве порошка Si_3N_4 , полученного методом СВС.⁵⁹
1 — CO; 2 — H_2 ; 3 — N_2 ; 4 — CO_2 ; 5 — N_2

Таблица 4. Состав и размер порошков нитрида кремния

Изготовитель	Марка порошка	Метод синтеза ^a	Состав, мас. %				α -Si ₃ N ₄ , мас. %	S, м ² · г ⁻¹	$\bar{d}$, мкм
			N	O	C	Fe + Al + Ca			
«H.C.Stark», Германия	LC12	ПС	38.2	1.8–2.1	< 0.2	< 0.015	> 92	19–22	0.6
	LC10	ПС	38.2	1.7–2.0	< 0.2	< 0.1	> 94	13–16	0.8
	H1	ПС	38.2	1.3–1.8	< 0.5	< 0.16	> 90	7–10	0.9
	GP	ГС	38.5	1.1–1.6	< 0.05	< 0.016	> 90	10–13	0.5
«Ube Ind.», Япония	SN-E10	ДИ	38.6	1.3	0.1	0.008	97	11	0.55
	SN-A	ДИ	39.0	0.9	0.2	0.043	88	7	0.65
«Toshiba Cer.», Япония	A-200 (SN-D)	КС	37.5	2.0	0.9	0.217	98	10.2	0.9
	SN-B	ПС	38.2	1.1	0.48	0.16	96	8.5	1.0
«Denka», Япония	SN-P21B	ПС	38.6	0.3		0.02	92	9	0.7
Институт неорганической химии, Латвия	—	ПХС (Si)	38	3.1	0.18	0.19	91	30	
		ПХС (SiCl ₄)	38.5	1.6	0.07	0.08		45	
Институт структурной макрокинетики, Россия	—	СВС	38.8	1.5–2.2		0.14 Fe	75	3–6	
		СВС	39–39.3	0.4–0.6	< 0.05	< 0.08 Fe	80	1–4	

^a Здесь и далее приняты следующие обозначения: ПС — прямой синтез; ГС — газофазный синтез; ДИ — диссоциация имиды; КС — карботермический синтез; ПХС — плазмохимический синтез с использованием кремния и тетраглорида кремния в качестве исходных продуктов.

Следует лишь дополнительно прокомментировать некоторые требования, предъявляемые к порошкам. Так, оговаривается содержание свободного кремния, которое может доходить до 1–2%.²⁵ Высоким содержанием свободного кремния особенно отличаются порошки, полученные азотированием кремния. В проспектах фирмы «H.C.Stark» для марок H1, LC10, LC12 количество свободного кремния указывается не более 0.1 мас.%. Количество металлических примесей регламентируется в связи с возможностью образования стекловидных фаз, существенно снижающих высокотемпературную прочность нитридокремниевых материалов на границах зерен. С этим непосредственно связана и регламентация количества кислорода, но на последнее обстоятельство влияет активация процесса спекания за счет образования жидкой фазы, на чем подробнее мы остано-

вимся ниже. Как выяснилось недавно,⁵¹ примеси галогенов могут также приводить к деградации свойств порошков. Содержание фтора и хлора для большинства марок оговаривается на уровне 0.001–0.009 мас.%.³⁶ Фазовый состав порошков оказывает большое влияние на микроструктуру спеченных и горячепрессованных материалов. Предпочтительным считается преобладающее содержание в исходных порошках α -фазы.

Наконец, в последнее время в связи с развитием работ в области нанокристаллических материалов особое внимание стало уделяться такой характеристике УДП, как агломерируемость.^{15,35} Наличие агломератов сказывается на образовании в структуре спеченных материалов довольно крупных межчастичных пор, ухудшающих физико-механические и другие свойства. Уточнение формулирования требований к

Таблица 5. Параметры газовой выделения при высоковакуумном нагреве некоторых порошков нитрида кремния^{59–62}

Метод получения	S, м ² · г ⁻¹	Q, см ³ · г ⁻¹ (см. ^a)	Содержание преобладающих газов, мас. %				Температура максимальной скорости газовой выделения, °С				
			CO	H ₂	N ₂	H ₂ O	CO	H ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂
СВС	0.7	0.9	65	21	10.5	—	500–1000	200–900	300–800	—	—
СВС	1.7	2	См. ^b	См. ^b	См. ^b	—	300–1200	300–1200	300–1200	—	—
СВС	7.1	23.7	62	2.5	23	—	1000	1000	700	—	—
ПС	2.5	3.5	См. ^b	См. ^b	См. ^b	—	300	300	300	—	—
ПХС	37.5	22.3	См. ^b	См. ^b	См. ^b	—	800–1000	300	800–1000	—	—
ПХС	109	263.7	См. ^b	См. ^b	См. ^b	—	700	300	700	—	—
ПХС ^c	125	625	59	11	21	7	500–900	500–900	500–900	300–400	300–400
ПХС ^c (после отжига 1 ч при 1200°С)	125	89	79	7	10	6	450–900	450–900	450–900	250–400	250–400

^a Q — количество выделившихся газов. ^b В более ранних работах^{60,61} в отличие от работ^{59,62,63} при масс-спектрометрической фиксации массы 28 монооксид углерода и азот не разделялись. ^c Данные автора, полученные с участием Р.А.Лютикова и В.И.Чукалина.

порошкам Si_3N_4 продолжается, поэтому данные табл. 4 не следует считать окончательными. Добавим также, что четкие критерии агломерируемости порошков пока не выработаны.

Как явствует из изложенного выше, химический и фазовый составы нитридокремниевых порошков оказывают едва ли не решающее влияние на конечные свойства материалов. Неудивительно поэтому пристальное внимание исследователей к детальному изучению распределения компонентов в порошках, выявлению особенностей их поверхностных слоев. Известно, что поверхность порошков, как правило, обогащена кислородом; это характерно и для Si_3N_4 (см.⁴). Из последних работ в этом направлении следует отметить исследования^{48, 51–57}, в которых использовались разнообразные методы: ИК-, рентгено-фотоэлектронная (РФЭ), оже-спектроскопия и другие. В работе⁴⁸ получены интересные результаты, согласно которым корреляция между общим химическим составом и размером порошков в интервале 40–115 нм отсутствовала. Там же было обнаружено не только обогащение поверхности частиц кислородом, но и углеродом; азот по сечению был распределен более или менее равномерно. Сегрегации кислорода, фтора и углерода в

поверхностных слоях отмечались и другими исследователями.^{52, 54–57}

Особый интерес представляют данные о содержании кислорода в порошках. Источниками кислорода могут быть сырьевые материалы, добавки, облегчающие спекание. Наличие кислорода может быть обусловлено и особенностями технологии изготовления и прессования, условиями хранения и обращения с порошками. Кислород в нитриде кремния может содержаться в виде так называемого решеточного кислорода, он входит в SiO_2 и оксинитриды переменного состава (типа $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и сложные силаны), а также в состав гидроксильных групп $\text{Si}(\text{OH})_x$ ($x > 2$) с различной степенью гидратации и в состав карбонатных соединений. Присутствие двух последних форм было определено с помощью РФЭ-спектроскопии.⁵⁴ К этому еще надо добавить наличие кислорода в адсорбированных газах (CO , CO_2 , пары воды). По данным работы⁴⁸, наличие кислорода в поверхностных слоях в 2–20 раз больше, чем в объеме. Химическими методами анализа обнаружено, что содержание кислорода на поверхности частиц в 3–4 раза больше, чем в их объеме.⁵⁷ По оценкам, выполненным на основании

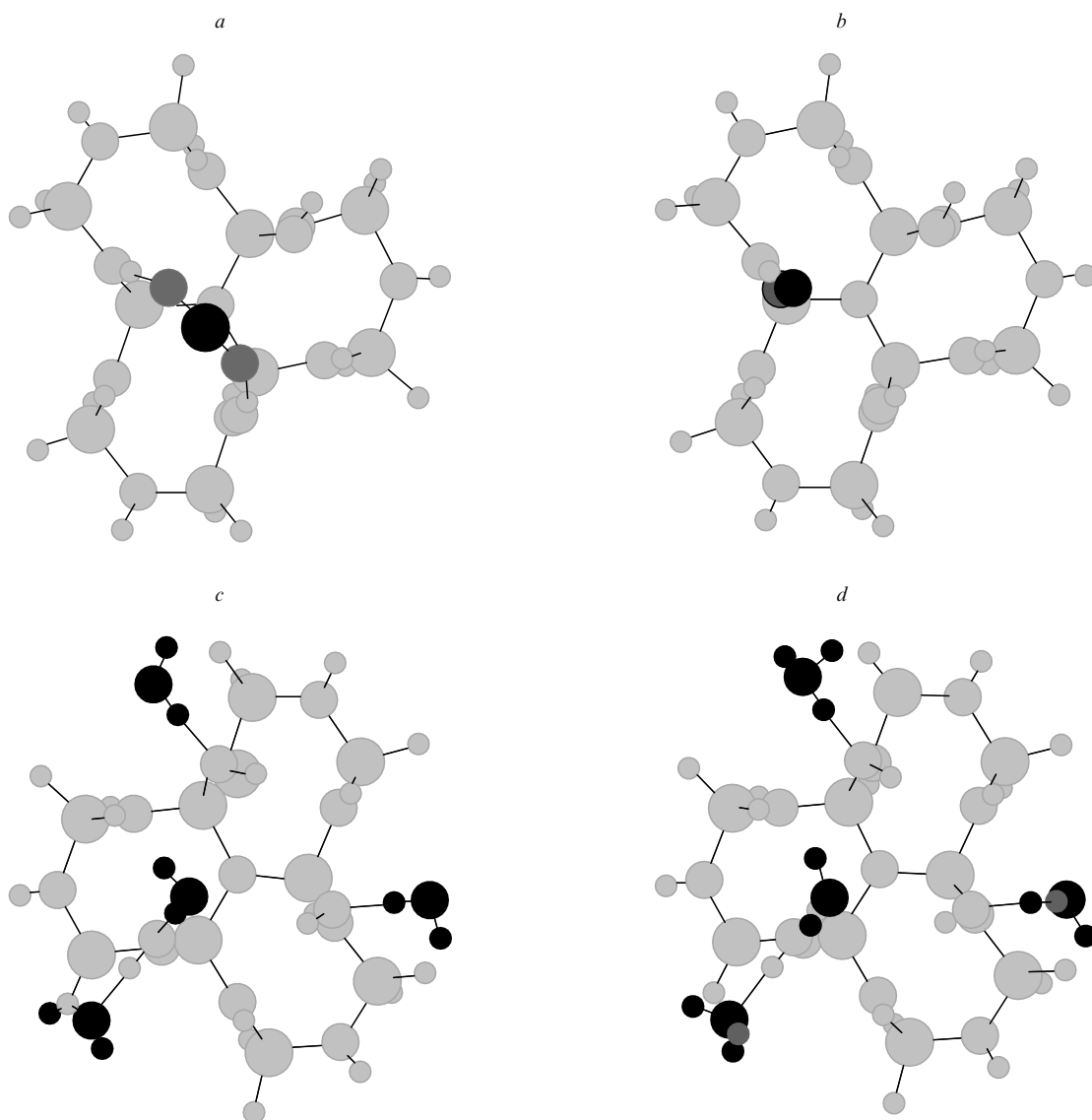


Рис. 4. Схемы размещения (вид сверху) на поверхности нитрида кремния молекул различных адсорбатов.

a — CO_2 ; *b* — CO ; *c* — H_2O (4 молекулы); *d* — NH_3 (4 молекулы). Молекулы адсорбатов обозначены черными кружками. Рисунок любезно предоставлен Н.В.Гончаровой и Е.Ф.Шека⁶⁶

данных РФЭ-спектроскопии, в поверхностных слоях порошков фирмы «Н.С.Stars» отношение N:Si составляет 0.8–1.0 (что заметно отличается от теоретического — 1.63), оно практически совпадает с величиной, характерной для оксинитрида $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (см.⁵⁸). Наиболее равномерно кислород распределен по сечению в карботермических порошках.^{36,48}

Интересны также весьма значительные сегрегации углерода на поверхности; они могут превышать объемное содержание углерода в сотни раз.⁴⁸ В этой связи важными представляются результаты изучения газовой выделении при нагреве порошков.

Температурная и временная зависимости газовой выделении при высоковакуумном нагреве порошков нитрида кремния, полученных методом СВС (содержание кислорода 0.5%), представлены на рис. 3. Заметна преобладающая доля монооксида углерода в десорбированных газах, выделение которых практически заканчивается после полуторачасового отжига при 1000°C. (Именно такой обработке подвергались порошки Si_3N_4 для удаления адсорбированных и других газов перед определением давления диссоциации нитрида кремния). Газовыделение изучалось и для других партий порошков Si_3N_4 (табл. 5). Как видно, корреляция между общим количеством выделившихся газов и удельной поверхностью прослеживается не всегда, хотя в целом она наблюдается. Не прослеживается и какая-либо закономерность в температурах максимальных скоростей газовой выделении. Известно, что при хранении в недостаточно чистых средах нитрид кремния подвержен гидролизу. В отожженных в вакууме при 1200°C (1 ч) порошках ПХС после непродолжительного хранения на воздухе обнаружено существенное уменьшение содержания газа, причем в этом случае найдено преобладающее количество СО в десорбированных газах.

Таким образом, результаты табл. 5 отражают не только различие в размерах зерен порошков и в общем уровне примесей, содержащихся в них, но и различия в условиях их хранения, которые в случае порошков, представленных в табл. 4, были не идентичными. Роль условий хранения подчеркивалась и в работе⁴⁸. Если общий уровень примесей определяется преимущественно технологией изготовления, то на распределение примесей по сечению частиц в основном влияют условия хранения и дальнейшего обращения с порошками.

Важно, что у всех порошков в десорбированных газах преобладает монооксид углерода (это было также зафиксировано, например, при изучении газовой выделении из порошков нитрида титана⁶³). Это коррелирует с отмеченными ранее и обнаруженными в работах^{48,54,57} сегрегациями углерода на поверхности частиц Si_3N_4 . По данным работы⁵⁴ углерод на поверхности может находиться в виде карбонатов и карбосилов.

Из табл. 5 видно также, что температура обезгаживающего отжига практически для всех порошков должна быть на уровне 1000°C. Не ясно, однако, почему именно монооксид углерода, а не диоксид, как это можно было бы ожидать исходя из известного равновесия по реакции Белла–Будуара, преобладает в десорбированных газах при температурах ниже 1000°C.

Сложная картина строения поверхностных слоев нитридокремниевых порошков различного происхождения была обнаружена при изучении последних методом неупругого рассеяния нейтронов.^{64,65} Анализ спектров позволил выявить наличие в поверхностных зонах порошков, полученных в «хлорной» плазме, адсорбированных комплексов типа NH_4Cl , а также NH_3 и HCl . Для порошков, полученных азотированием, предполагается наличие гидроксильных групп и воды. Квантовохимические расчеты показали, что силанольные и силанильные группы являются основными функциональными группами реакционных центров поверхности.⁶⁶ На рис. 4 представлены схемы предполагаемого

размещения молекул CO_2 , CO , H_2O и NH_3 на силанольных центрах поверхности Si_3N_4 .

На поверхности частиц Si_3N_4 и SiC выявлено присутствие и других примесей — железа, алюминия, кальция, натрия.⁶⁷ В целом же ощущается необходимость проведения дальнейших систематических исследований в этом направлении с привлечением разнообразных современных методов и тщательной аттестацией объектов на разных стадиях: изготовления, хранения и обращения с порошками.

Заканчивая рассмотрение порошков, упомянем еще раз об их стоимости. Выше указывалось,²⁶ что она составляет ~30 долл. США за 1 кг. Эта величина подтверждается также в работе⁶⁸, где одновременно приводится стоимость 1 кг полученного лазерным синтезом УДП Si_3N_4 ($d \sim 0.017$ мкм), составившая приблизительно 115 долл. США. Отмечается, что в основном (~96%) стоимость порошков Si_3N_4 определяется стоимостью силана. В связи с этим интервал 30–115 долл. США представляется типичным для стоимости порошка Si_3N_4 (включая УДП); для карботермических порошков она может быть и ниже 30 долл. США.

3. Консолидация

Процессы консолидации нитрида кремния — прессование, спекание, горячее прессование, высокоэнергетические методы (например, статические и динамические высокие давления) — используются для получения материалов с заданной плотностью. Здесь приходится учитывать прежде всего ковалентный характер связей в Si_3N_4 . Последнее обстоятельство обуславливает значительную хрупкость, высокую температуру хрупко-вязкого перехода и низкую диффузионную подвижность.

На рис. 5–7 представлены результаты изучения прессования в широком интервале давлений и температур, а также спекания порошков Si_3N_4 .^{61,69–73} Как видно из рис. 5, даже при весьма высоких давлениях (~9 ГПа) при комнатной температуре не удается получить образцы с относительной плотностью более 0.85. Низкая уплотняемость Si_3N_4 связана с его невысокой пластичностью. В случае УДП за счет сильного отрицательного влияния межчастичного трения предельные величины относительной плотности снижаются до 0.6–0.7. Только использование высоких давлений и температур приводит к полному уплотнению, причем влияние зернистости порошка в этом случае в значительной степени нивелируется (см. рис. 6). При спекании без приложения внешнего давления температура активного уплотнения нитрида кремния, как и для других ковалентных веществ (например, для бора или кремния), должна составлять более $0.85 T_m$ (см.

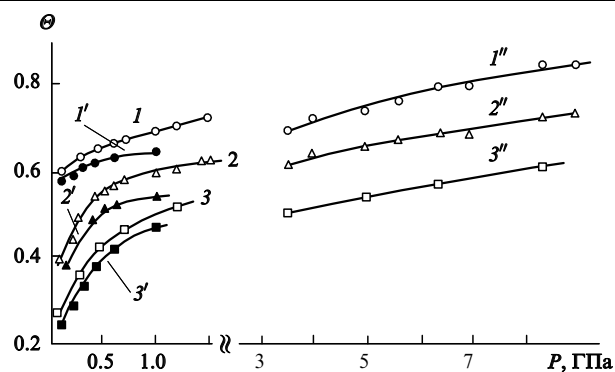


Рис. 5. Зависимость относительной плотности (θ) от давления прессования порошков Si_3N_4 различной зернистости.⁷⁰ 1–3 — прессование в гидростате; 1'–3' — прессование в обычных пресс-формах; 1''–3'' — прессование в аппаратах высокого давления; d , мкм: 1, 1', 1'' — 1; 2, 2', 2'' — 0.05; 3, 3', 3'' — 0.017

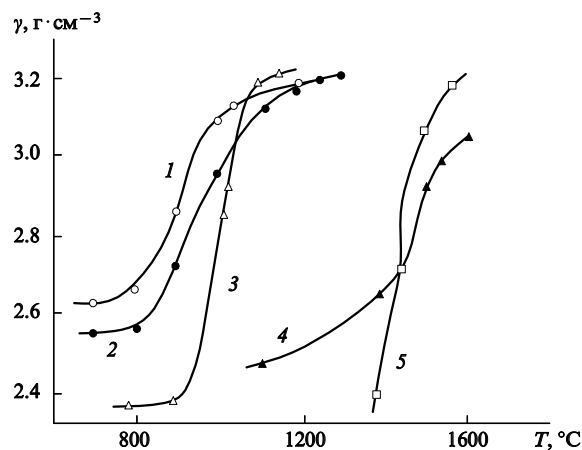


Рис. 6. Влияние температуры и давления прессования на плотность порошков Si_3N_4 различной зернистости.⁷¹⁻⁷³
 d , мкм: 1 — 1.1; 2 — 0.75; 3 — 0.05; 4 — 0.45; 5 — 0.08; P , ГПа: 1–3 — 8.5; 4, 5 — 3

рис. 7). Этот вывод, сделанный ранее в наших работах^{4, 69, 71} был недавно подтвержден результатами исследования⁷⁴. Интересно, что если в случае порошков металлов, сплавов, интерметаллидов и ионных соединений переход к УДП сопровождается значительным снижением температуры спекания (см. рис. 7), то в случае УДП с ковалентными связями это практически не ощущается.

В силу плохой спекаемости порошков Si_3N_4 на практике в них вводят оксидные добавки (Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 в отдельности и в комбинации), приводящие к образованию жидкой фазы, значительно интенсифицирующей спекание и горячее прессование порошков.⁴ Последние используются преимущественно в варианте горячего изостатического прессования, исследованию закономерностей которого посвящено довольно много работ (см., например,^{69, 75-79}). Жидкая фаза при нагреве образуется за счет взаимодействия добавляемых оксидов с пленками кремнезема и оксинитридов, расположенными, как отмечалось выше, на поверхности порошковых частиц. Содержание кислорода в исходных порошках с этой точки зрения является лимитирующим и обычно поддерживается на уровне 1–2%, хотя при этом показатели высокотемпературной прочности и ползучести могут претерпевать нежелательные изменения. Несомненно, диссоциация

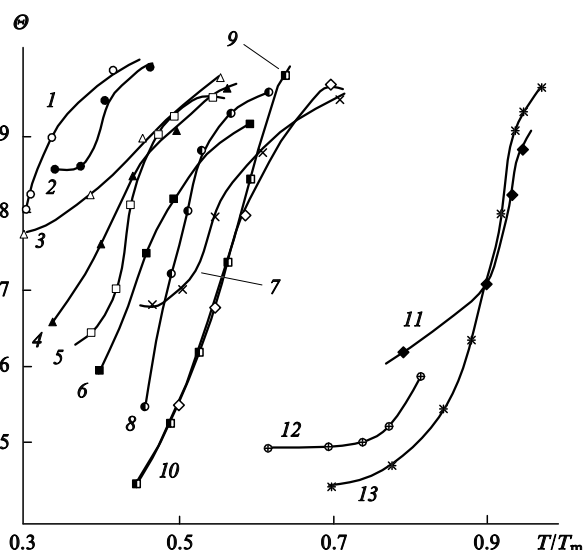


Рис. 7. Температурная зависимость уплотнения при спекании различных порошков.^{69, 71, 72}

1 — ZrO_2 , 2 — TiN , 3 — TiO_2 , 4 — Ni , 5 — CaF_2 , 6 — Mo , 7 — ZrC , 8 — MgO , 9 — WC , 10 — AlN , 11 — B , 12 — Si_3N_4 , 13 — Si

нитрида кремния в этих условиях осложняет высокотемпературную консолидацию. Если при этом учесть сложные кристаллографические процессы, связанные с кристаллизацией аморфных фаз, $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением и кристаллизацией из расплавов, а также собственно усадку и рекристаллизацию при спекании и горячем изостатическом прессовании, то станет понятным, сколь нетривиальна природа физико-химического механизма формирования структуры и свойств нитридокремниевых материалов.

Механизм жидкофазного спекания и горячего изостатического прессования проанализирован во многих работах.^{4, 10, 11, 48, 79-81} На рис. 8 представлена общая схема формирования структуры при жидкофазном спекании, а на рис. 9 — реальные микроструктуры, полученные методами оптической, сканирующей и просвечивающей микроскопии.¹⁰

В работе⁸⁰ конкретизированы некоторые особенности механизма спекания. На рис. 10 показано влияние температуры на изменение плотности и количества β -фазы при

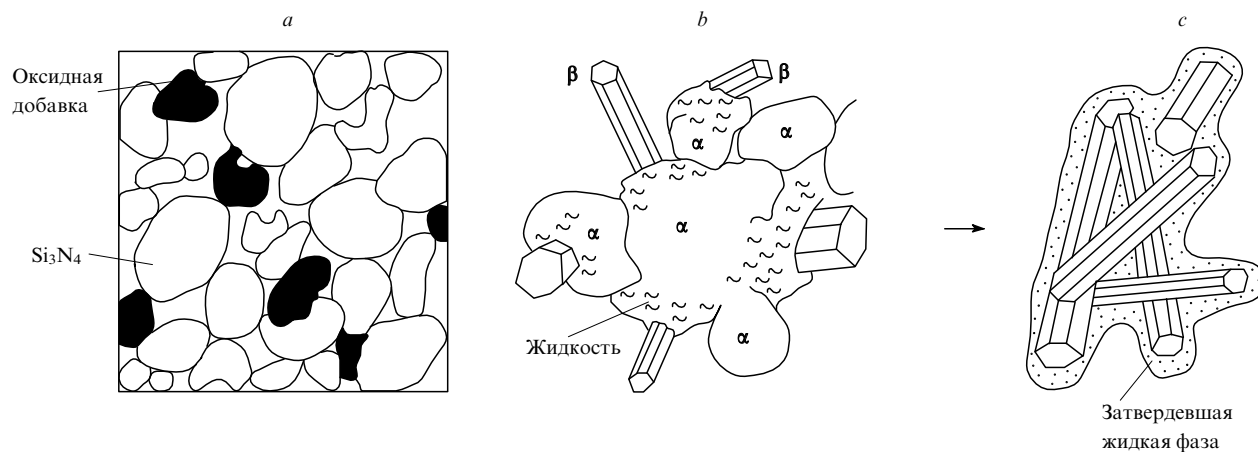


Рис. 8. Общая схема формирования микроструктуры при жидкофазном спекании нитридокремниевых материалов.¹⁰
 a — исходный порошок; b — превращение $\alpha \rightarrow \beta$; c — микроструктура плотного образца

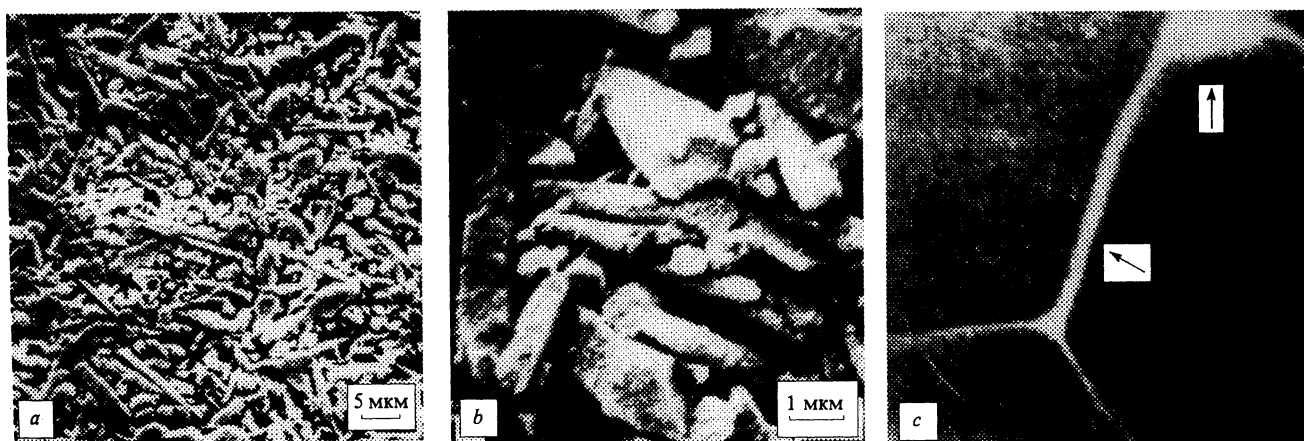


Рис. 9. Микроструктуры Si_3N_4 , полученные в оптическом (а), сканирующем (б) и просвечивающем электронном (с) микроскопе¹⁰

спекании Si_3N_4 с добавкой 10 мол.% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (1:1).⁸⁰ Как видно из этого рисунка, заметное изменение плотности начинается по достижении температуры 1400°C (температура тройной эвтектики в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ составляет 1350°C). Относительная плотность 0.93 достигается в тот момент ($T = 1650^\circ\text{C}$), когда превращение $\alpha \rightarrow \beta$ завершено лишь на 23%. Микроструктурные исследования закаленных образцов показали также, что формирование характерной столбчатой структуры (продолговатых зерен β -фазы, см. рис. 9, а, б) происходит лишь на заключительной стадии спекания. Сравнение кинетических коэффициентов, оцененных из опытных данных, с результатами теории жидкофазного спекания Кинджери выявило, что в реальных условиях действуют более сложные механизмы. В работе⁸¹ для изучения роли добавок при спекании был использован метод ЯМР, что позволило выяснить распределение элементов (^{29}Si , ^{27}Al , ^{25}Mg , ^{89}Y) в различных фазовых компонентах.

Активирующие добавки оксидов РЗЭ (La_2O_3 , CeO_2 и др.) и иттрия привлекли внимание в связи с возможностью активного влияния на формирование так называемых самоармированных волокнистых структур и повышения параметров прочности и трещиностойкости при комнатной и высоких температурах.^{82–85} Так, сообщалось о возможности получения показателей трещиностойкости ($K_{\text{Ic}} = 8 \div 9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) для композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 + 1\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ CeO}_2$, почти вдвое превосходящих обычные значения для нитридокремниевых

материалов.⁸² Длина отдельных вытянутых зерен в структуре этих композиций доходила до 40–50 мкм. Прочность на изгиб (σ) при комнатной температуре и при 1300°C для композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, добавки в которую вводились методами химического смешивания, составила соответственно 1084 ± 49 и $722 \pm 38 \text{ МПа}$, что также значительно превысило обычные значения. Это связывают с влиянием выделяющихся на границах в небольших количествах тугоплавких силикатов.⁸³ Для горячепрессованных, синтезированных в плазме порошков $\text{Si}_3\text{N}_4 + (8–10\%) \text{ Y}_2\text{O}_3$ приводятся следующие показатели:⁸⁴ $\sigma(20^\circ\text{C}) = 650 \div 900 \text{ МПа}$; $\sigma(1400^\circ\text{C}) = 550 \div 780 \text{ МПа}$; $K_{\text{Ic}} = 6 \div 10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Для легированного оксидами редкоземельных металлов Si_3N_4 получены более высокие значения σ ($\sim 1500^\circ\text{C}$) — $\sim 800 \text{ МПа}$ (см.⁸⁵).

Даже из этого беглого перечня видно, что для создания нитридокремниевых материалов крайне важны концепции конструирования границ зерен (grain boundary engineering) — сравнительно нового направления в материаловедении,⁸⁶ которое применительно к Si_3N_4 лишь начинает формироваться. Некоторые закономерности рекристаллизации нитрида кремния проанализированы в работах^{87,88}. С использованием ПЭМ рассмотрено поведение структуры Si_3N_4 в условиях высоких температур и давлений ($T = 1300 \div 2300^\circ\text{C}$; $p = 7.7 \text{ ГПа}$).⁸⁹ Отмечено развитие пластической деформации с накоплением дислокаций высокой плотности и фрагментацией крупных зерен (при $T = 1300 \div 1500^\circ\text{C}$), а также протекание динамической рекристаллизации, осуществляемой как путем миграции межзеренных границ, так и за счет ротации фрагментов ($T > 1500^\circ\text{C}$). Формирование микроструктуры завершается собирательной рекристаллизацией, которая активно протекает при $2100–2300^\circ\text{C}$.

Особенностям кристаллизации аморфного Si_3N_4 посвящены работы^{36,90–94}. На рис. 11 представлены кинетические зависимости кристаллизации α -фазы в виде равноосных зерен из аморфного порошка, изготовленного методом ДИ.³⁶ Рассчитанная энергия активации процесса составила $890 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Как видно из рис. 11, кристаллизация Si_3N_4 заканчивается при 1440°C . При более высоких температурах отмечается образование α -фазы в виде иглообразных зерен, причем проведение процесса при повышенных давлениях азота (до 100 МПа), при которых подавляются газотранспортные реакции, сдвигает температуру появления иглообразных зерен в область $1800–2000^\circ\text{C}$.⁹¹ В условиях высоких давлений температура начала кристаллизации аморфного Si_3N_4 снижается: при $P = 5 \text{ ГПа}$ она составляет $\sim 800^\circ\text{C}$.⁹⁰ При спекании и горячем прессовании аморфные порошки ведут себя более инертно, чем кристаллические;

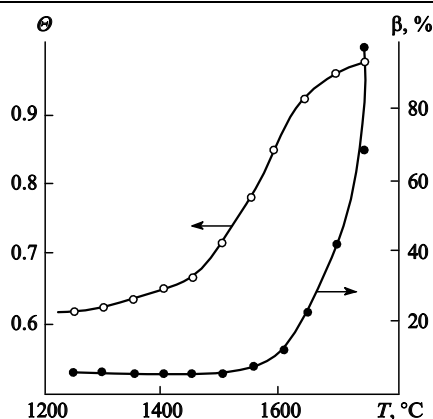


Рис. 10. Влияние температуры на относительную плотность и содержание β -фазы при спекании $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (см.⁸⁰)

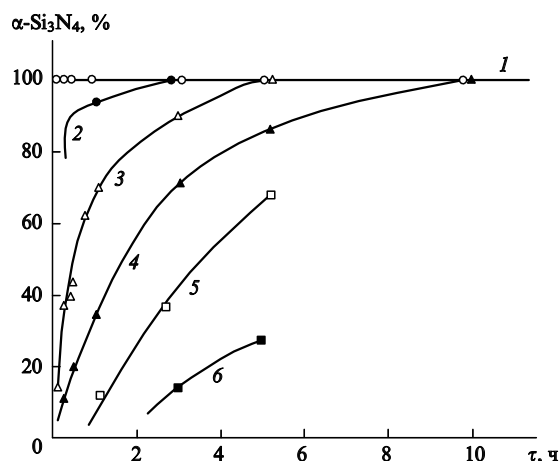


Рис. 11. Кинетика кристаллизации α - Si_3N_4 из аморфного порошка, полученного методом ДИ.³⁶
 $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 1440; 2 — 1430; 3 — 1420; 4 — 1400; 5 — 1385; 6 — 1360

температуры их активного уплотнения сдвинуты в интервал еще более высоких температур, однако использование активирующих оксидных добавок практически уравнивает ситуацию.^{90,92} Кристаллизация смеси аморфных ультрадисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ начинается при 1500°C и завершается при 1600 – 1700°C , т.е. при более высоких температурах, чем в случае индивидуального нитрида кремния.⁹⁴

Изучение консолидации Si_3N_4 взрывными методами описано в работах^{95–97}. Сообщается о получении образцов с относительной плотностью 0.99 из порошка марки SN-E10 (см. табл. 3) при давлении ~ 40 ГПа и температуре ~ 1200 К; твердость образцов составила $H_V \sim 23$ ГПа, размер зерна, оцененный из результатов ПЭМ, оказался равным 50–60 нм (см.⁹⁷). Предполагаемый механизм уплотнения включает пластическую деформацию и поверхностное плавление частиц.

В заключение следует упомянуть и об одном из первых приемов консолидации нитридокремниевых материалов — реакционном спекании. В настоящее время, однако, этот метод практически не исследуется, поскольку, не приводит к получению изделий высокой плотности. Отметим лишь работу⁹⁸, в которой описано использование в реакционном спекании тонких кремниевых порошков, полученных при лазерной обработке силана, что обеспечило значительное снижение длительности процесса.

Сравнительно новый метод — инфильтрация химическим осаждением из газовой фазы (chemical vapor infiltration) — применительно к нитриду кремния пока не получил большого распространения из-за наличия в конечном продукте остаточной пористости и процессов межфазного взаимодействия. Описано использование этого метода для получения композиционных материалов типа графитовое волокно — нитрид кремния.⁹⁹

III. Пленки, покрытия, слои

Для получения нитридокремниевых пленок, покрытий и слоев применяют как методы химического (CVD), так и физического (PVD) осаждения из газовой фазы в различных вариантах. Наиболее часто используют смеси SiF_4 (или SiH_4 , SiCl_4)– NH_3 – H_2 . Детально закономерности термодинамики и кинетики осаждения тонких слоев Si_3N_4 (до ~ 1 мкм) применительно к задачам микроэлектроники изложены в монографиях^{3,5}. Японскими исследователями^{4,100} осаждением из смеси SiCl_4 – NH_3 – H_2 на графитовых подложках при 1200 – 1500°C были получены покрытия и слои из поли-

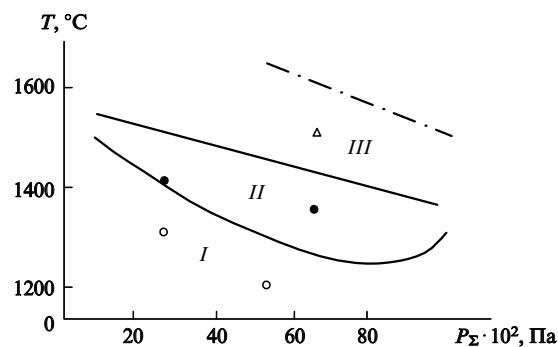


Рис. 12. Области существования аморфных (I), поликристаллических (II) и монокристаллических (III) осадков Si_3N_4 (см.¹⁰⁰). Точками обозначены некоторые конкретные режимы получения аморфных и поликристаллических образцов размерами $10 \times 40 \times 1$ (3) мм и монокристаллов 2–3 мм. Пунктиром показана верхняя граница возможного образования осадков. P_Σ — общее давление смеси газов $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$

монокристаллического, а также аморфного Si_3N_4 толщиной до 3–4.5 мм. На рис. 12 показано влияние общего давления газов на температурные границы осаждения указанных выше видов нитрида кремния.

В последнее время химическое осаждение, как правило, проводят в высокочастотном плазменном разряде — это так называемые плазмосопрядаемые или плазмостимулированные процессы CVD (соответственно PACVD или PECVD). Влияние мощности высокочастотного (13.56 МГц) разряда на толщину покрытия осаждаемого из смеси SiF_4 – NH_3 – H_2 изучено в работе¹⁰¹. Увеличение толщины было довольно значительным — при мощности 400 Вт толщина увеличивалась более чем в 1.5 раза и достигала 700 мкм. Этот результат можно объяснить повышением температуры электронов при увеличении мощности плазмы. С повышением температуры электронов увеличивается скорость диссоциации тех газовых молекул, которые характеризуются большей энергией связи, что приводит к увеличению концентрации соответствующих свободных радикалов. Поскольку энергия связи молекулы SiF_4 (~ 600 кДж·моль^{–1}) значительно выше таковой для NH_3 (~ 435 кДж·моль^{–1}), то предполагается, что в случае PECVD увеличивается доля кремнийсодержащих радикалов.

Оптимизация режимов осаждения пленок Si_3N_4 из смесей SiH_4 – NH_3 – N_2 – H_2 в условиях PECVD исследована в работах.^{102,103} Показано, в частности, что при увеличении мощности высокочастотного разряда остаточные напряжения в

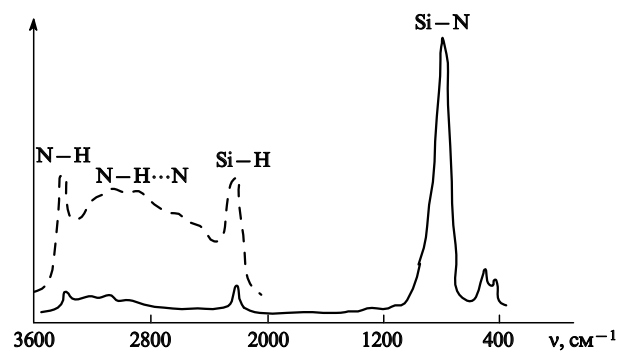


Рис. 13. ИК-Спектр пленки Si_3N_4 толщиной 0.8 мкм, полученной по методу PECVD при 293 К (см.¹⁰⁵)

Таблица 6. Результаты анализов аморфных пленок Si_3N_4 , выполненных методами обратного резерфордского рассеяния (ОРР) и РФЭ спектроскопии¹⁰³

Режим осаждения		$E_{\text{горл}}$, эВ	Si : N (по данным ОРР)	Содержание компонентов (РФЭС), ат. %		
W , Вт	$\text{H}_2 : \text{H}_2 + \text{N}_2$, %			Si_3N_4	SiNH	Si – Si
100	100	4.1	0.98	76	13	11
400	100	5.6	0.78	76	15	9
300	50	5.3	0.90	85	5	10
300	0	5.3	0.75	90	0	10

пленках меняют знак и превращаются из растягивающих (до ~ 270 Вт) в сжимающие (> 270 Вт); аналогичное влияние оказывает и содержание водорода в газовой фазе. В табл. 6 приведены результаты анализа состава пленок, полученных в различных условиях.¹⁰³ Здесь также указана ширина запрещенной зоны ($E_{\text{горл}}$) как одна из основных характеристик этих пленок применительно к их использованию в качестве изолирующих элементов в полупроводниковых устройствах и в тонкопленочных полевых транзисторах в системах жидкокристаллических дисплеев. Как видно, отношение Si : N, содержание водорода в пленках, наличие связей Si – Si и соответственно параметр $E_{\text{горл}}$ сложным образом зависят от мощности разряда и состава газовой смеси. Предпочтительным считается использование стехиометрических нитридных пленок, осаждаемых в условиях минимальных сжимающих остаточных напряжений.

Вообще проблема водорода и других примесей в пленках Si_3N_4 имеет давнюю историю. Для аттестации пленок используют разнообразные методы: ИК-спектроскопию в различных вариантах, РФЭС, оже-спектроскопию, ОРР, рамановскую спектроскопию и др.^{3, 5, 102–105} На рис. 13 приведен ИК-спектр пленки Si_3N_4 , осажженной из газовой смеси $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{N}_2$ при 293 К в плазме высокочастотного разряда (450 кГц).¹⁰⁵ Пики при 825, 2215, 3000 и 3400 см^{-1} соответствуют колебаниям связей Si – N, Si – H, N – H...N и N – H. С помощью оже-анализа выявлено наличие в этих пленках следов кислорода и углерода (~ 1 ат. %). Методами ИК- и РФЭ-спектроскопии был исследован состав покрытий SiN_xC_y , полученных осаждением из смеси $\text{SiCl}_4 - \text{CCl}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ в диапазоне 1100–1700°C на вольфрамовую нить.¹⁰⁴ Обнаружено, что в этих условиях (напри-

мер, при температуре осаждения 1185°C) состав покрытий соответствует формуле $\text{SiN}_{0.8}\text{C}_{0.2}$, причем карбид кремния, кремний и нитрид кремния не были выявлены.

Термодинамика осаждения конденсированных фаз в системе Si – N – C – H в интервале температур до 2800 К рассмотрена в работе¹⁰⁶. Показано, что «чистый» нитрид кремния (без соосаждения других конденсированных фаз) образуется при избытке азота ($\text{N} : \text{Si} > 1.5$) и невысоких температурах ($T < 1100$ К). Области сосуществования различных фаз при $\text{C} : \text{Si} = 4$ и $\text{H} : \text{C} = 225$ показаны на рис. 14. Термодинамика образования Si_3N_4 в системе Si – N – Cl – H проанализирована в работе³⁷.

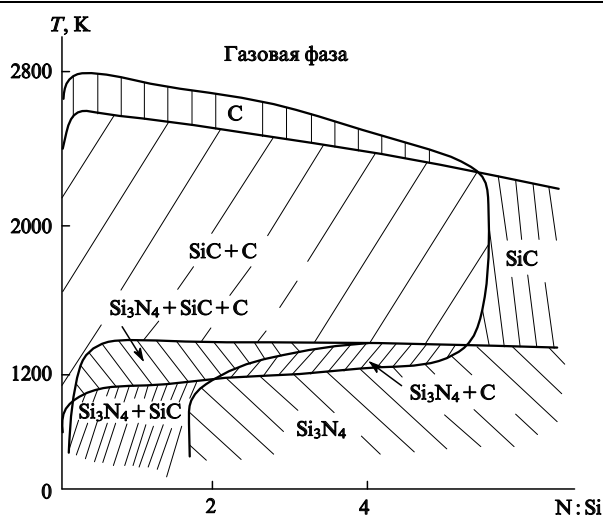
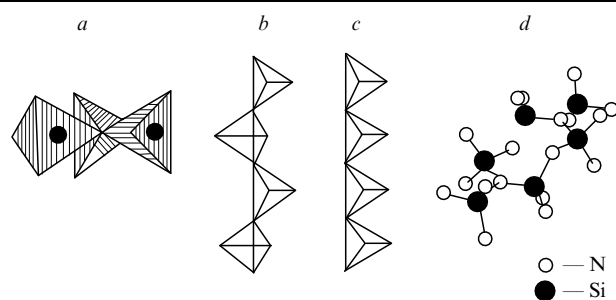
Разнообразные методы PVD также активно используются для получения нитридокремниевых пленок. К ним относятся распыление на постоянном и переменном токе (в различных вариантах), ионно-лучевое осаждение (включая ионную имплантацию) и др.^{107–112} Пленки Si_3N_4 , полученные распылением на постоянном токе, характеризовались столбчатой структурой.¹¹⁰ Влияние кислорода на состав и свойства пленок, полученных при высокочастотном распылении, проанализировано в работе¹¹². Для ионно-лучевого осаждения (ion beam assisted deposition — IBAD) развита теория, позволяющая оценивать влияние различных технологических факторов на состав и некоторые свойства нитридокремниевых пленок, осаждаемых при испарении кремния и бомбардировке ионами азота аморфных пленок.¹⁰⁹

IV. Структура и свойства

1. Кристаллическая структура и природа связи

Кристаллическая структура и природа связи в нитриде кремния детально обсуждены в ряде работ (см., например,^{3–5, 10}), поэтому мы коснемся их лишь в самом общем виде, отметив некоторые новые результаты.

Как известно, кремний образует с азотом одно химическое соединение Si_3N_4 , существующее в двух модификациях — α и β . Нитрид кремния кристаллизуется в тригональной (α) и

**Рис. 14.** Области существования конденсированных фаз в системе Si – N – C – H при $\text{C} : \text{Si} = 4$ и $\text{H} : \text{C} = 225$ (общее давление 10^5 Па)¹⁰⁶**Рис. 15.** Структура нитрида кремния.⁴

a — тройка из тетраэдров SiN_4 ; b — схема расположения тетраэдров вдоль оси c в α -фазе; c — то же в β -фазе; d — элементарная ячейка $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Таблица 7. Параметры кристаллической структуры и плотность Si_3N_4 (см.⁴)

Модификация	Пространственная группа	Параметры решетки, нм			Длина связи Si—N, нм	Число формульных единиц в ячейке	Рентгеновская плотность, г·см ⁻³
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>			
α	<i>P31c</i>	0.78183	0.55914	0.715	0.1715–0.1759	4	3.148
β	<i>P6₃</i>	0.7595	0.29023	0.382	0.1704–0.1767	2	3.211

гексагональной (β) сингониях. Кристаллы имеют одинаковый структурный тип Be_2SiO_4 (фенакит). Как и для многих силикатов, в нитриде кремния основной элемент структуры — тетраэдр (SiN_4). Тройки таких тетраэдров связаны общим атомом азота и расположены под углом 120° друг к другу. Структуры α - и β -модификаций отличаются различным расположением тетраэдров вдоль оси *c* и соответственно разным количеством формульных единиц в элементарной ячейке. На рис. 15 и в табл. 7 приведены структура нитрида кремния и ее основные параметры.

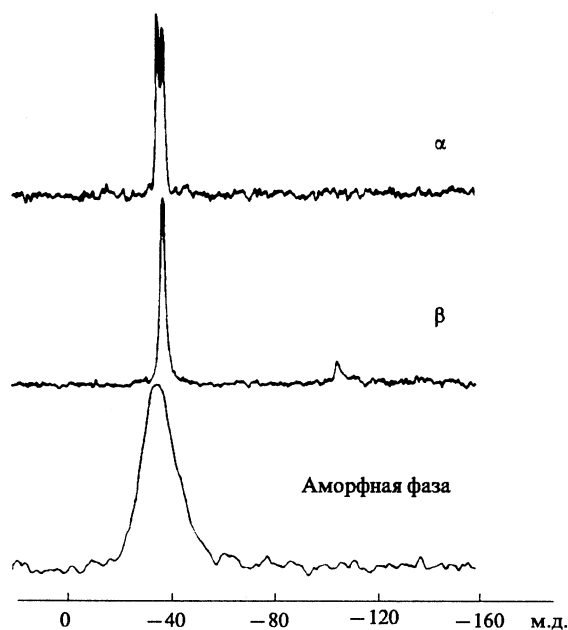
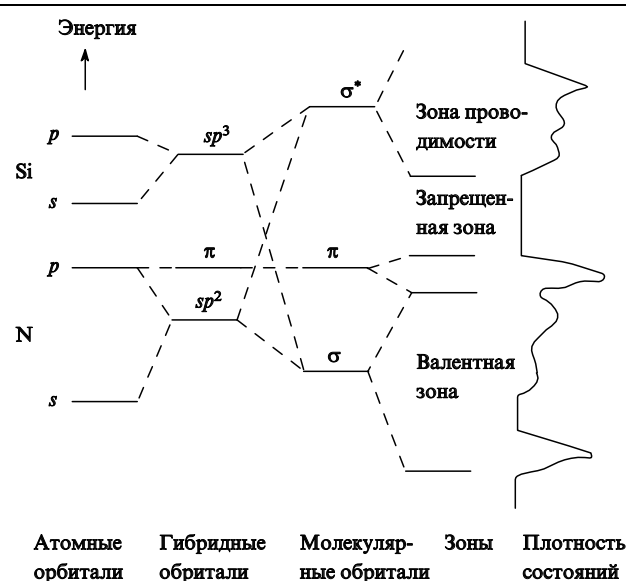
Закономерности и механизм $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения неоднократно обсуждались в литературе.^{4, 10, 11, 113} Установлено, что имеет место лишь переход $\alpha \rightarrow \beta$, обратное превращение не происходит. Это указывает на монокрипный характер перехода и свидетельствует о том, что $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение может быть отнесено к превращениям во второй координационной сфере, когда изменяется взаимное расположение групп атомов (тетраэдров), а структура внутри этих групп остается неизменной. Оценки энергии Маделунга выявили, что при $T = 293$ К β -фаза более стабильна чем α , что также свидетельствует о монокрипном характере $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.¹¹⁴

Относительно температуры и деталей механизма $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода нет полной ясности; известно, например, что нагрев образцов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, полученных газофазным осаждением, не выявил $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения вплоть до 1800°C .⁴ В работе⁴⁶ отмечается, что горячее изостатическое прессование α -монокристаллов при 1600 ($P = 5$ ГПа) и при 2200°C ($P = 70$ МПа) также не сопровождается $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением. В то же время добавки оксидов (MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 и др.), применяемые для активации процессов спекания и горячего прессования (см. рис. 10) в результате влияния жидко-

фазной перекристаллизации активируют это превращение. Интенсификация полиморфных превращений за счет процессов растворения–выделения в присутствии жидкой фазы также характерна для переходов реконструкционного типа во второй координационной сфере. Наконец, в условиях высоких давлений (8.5 ГПа) превращение $\alpha \rightarrow \beta$ начинается при 800°C и завершается при 1200°C .^{61, 115} Ранее уже говорилось, что высокие давления также снижают температуру кристаллизации аморфного нитрида кремния.⁹⁰ Однако в целом нужно отметить необходимость дальнейших исследований в этой области. Особенности структуры аморфных пленок проанализированы в монографиях^{3, 5}.

Эффективным методом локализации различных структурных состояний и фазового анализа Si_3N_4 является метод ЯМР, в особенности при вращении образца под так называемым магическим углом.^{81, 116} Его преимущество по сравнению с традиционным рентгенофазовым анализом (РФА) заключается в возможности идентификации не только кристаллических модификаций, но и аморфной фазы, а также локализации расположения других элементов (^{13}C , ^{15}N , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{89}Y , ^{189}La), о чем уже упоминалось ранее применительно к проблеме спекания. На рис. 16 показаны формы спектральных линий ЯМР ^{29}Si для различных модификаций нитрида кремния.¹¹⁶ Как видно, метод ЯМР предоставляет информацию об α - и β -модификациях, а также об аморфной фазе.

Хотя ковалентный или ковалентно-ионный характер связей в нитриде кремния известен давно, выяснение деталей электронного строения этого соединения продолжает оставаться в центре внимания.^{117–121} На рис. 17 представлена общая схема трансформации атомных орбиталей кремния и азота при переходе к электронным состояниям нитрида кремния.¹¹⁹ Полоса проводимости формируется в основном

Рис. 16. Формы спектральных ЯМР линий ^{29}Si для различных модификаций Si_3N_4 (см. ¹¹⁶)Рис. 17. Схема трансформации атомных орбиталей азота и кремния в зонную структуру Si_3N_4 (см. ¹¹⁹)

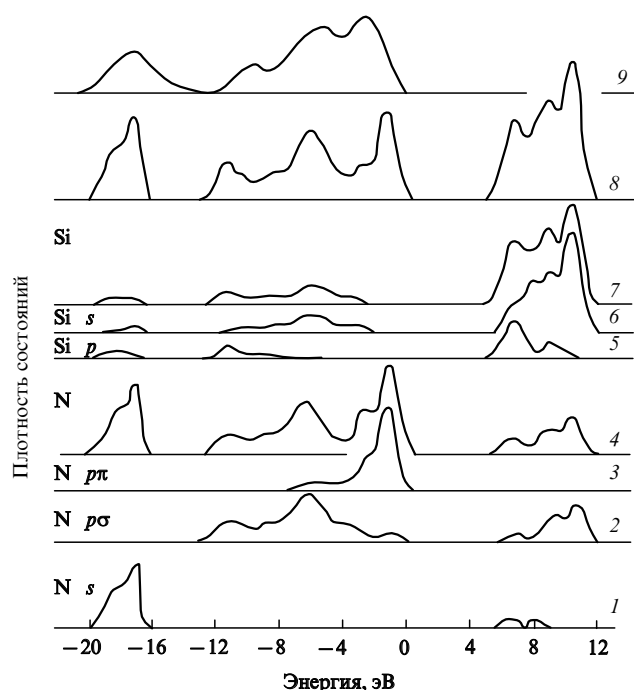


Рис. 18. Рассчитанная парциальные (1–7) и общая (8) плотность состояний для β - Si_3N_4 , а также результаты, полученные методом фотоэмиссии (9) для аморфных пленок¹¹⁹

за счет $3s$ - и $3p$ -состояний кремния, а s - и p -состояния азота формируют валентную зону. Конечно, это упрощенная картина электронного строения нитрида кремния, детали которой уточняются с помощью квантовохимических расчетов и экспериментального изучения спектров эмиссии и поглощения разными методами (РФЭС и другие). Результаты расчета плотности состояний Si_3N_4 методом сильной связи и спектроскопические данные представлены на рис. 18. Электронная структура Si_3N_4 контролируется в основном локальным ближним порядком, поэтому α - и β -модификации, а также аморфная фаза имеют практически одинаковую картину плотности состояний. Ширина запрещенной зоны по данным квантовохимических расчетов¹¹⁹ составляет 5.3 эВ, что достаточно близко к экспериментальным результатам (см. табл. 6). Детали строения и электронной структуры связей Si–N и N–N, а также дефектные состояния в аморфных нитридных пленках ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) обсуждаются в работах^{119–121}. Доля ионной составляющей в энергии связи Si_3N_4 оценивается в пределах от 30 до 50%.^{114, 119}

Расчеты зонной структуры β - Si_3N_4 и гипотетического соединения β - C_3N_4 были предприняты в работе¹¹⁸. Для нитрида кремния оценки параметров кристаллической структуры и объемного модуля упругости, основанные на этих расчетах, хорошо согласуются с опытными данными. Отмечены также значительный перенос заряда к атомам азота и большая компонента ионности в Si_3N_4 по сравнению с SiC и C_3N_4 .

2. Фазовые равновесия и физико-химические свойства

Диаграмма состояния кремний–азот известна более 30 лет и практически не обновляется. На рис. 19 представлена диаграмма, рассчитанная для давления 10^5 Па.¹²² К сожалению, варианты этой диаграммы для давлений более 10^5 Па не

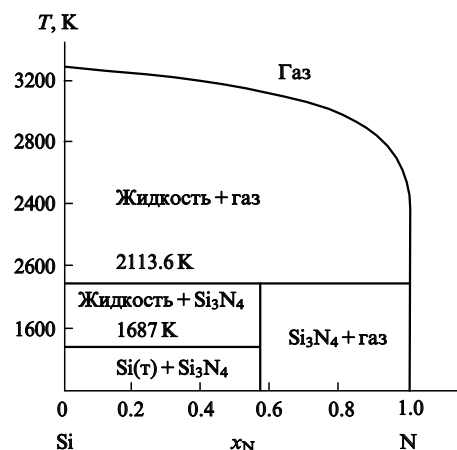


Рис. 19. Диаграмма состояния кремний–азот, рассчитанная для давления 10^5 Па (см.¹²²)

построены. Длительное время в справочной литературе в качестве температуры плавления (T_m) Si_3N_4 сообщалось значение $\sim 1900^\circ\text{C}$, относящееся к температуре, при которой давление диссоциации этого соединения составляет $\sim 10^5$ Па.

Нами были предприняты попытки оценить температуру плавления.^{4, 69, 123, 124} С учетом корреляции температуры плавления и модуля упругости, было получено значение $T_m \approx 2600^\circ\text{C}$. Анализ диффузионной подвижности в карбиде и нитриде кремния позволил найти довольно близкую величину $T_m \approx 2700^\circ\text{C}$. При анализе данных по спеканию Si_3N_4 (см. рис. 7) было выбрано среднее из этих значений T_m (2650°C), что привело к вполне разумным результатам.

В других работах по расчету диаграмм состояния с участием Si_3N_4 и диаграмм горячего изостатического прессования принимались следующие значения T_m : $\sim 2400^\circ\text{C}$;^{125, 126} $\sim 2330^\circ\text{C}$;^{122, 127} 2564°C .⁷⁸ В работе¹²⁷ отмечается, что величина $T_m \approx 2330^\circ\text{C}$ была оценена на основании сравнения свойств BeO и ZnO (см. диссертацию¹²⁸). Энтропия плавления Si_3N_4 составила $80.5 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Экспериментальное определение температуры плавления Si_3N_4 , предпринятое при высоких давлениях азота, показало, что в области давлений 120–198 МПа она меняется от ~ 2290 до $\sim 2500^\circ\text{C}$, причем характер плавления был инконгруэнтным.¹²⁹ Таким образом, наши оценки величины T_m в основном подтверждаются, хотя необходимость дальнейшего экспериментального уточнения температуры плавления Si_3N_4 с расширением диапазона давления азота не отпала.

Информация о диаграммах состояния с участием Si_3N_4 представлена в ряде источников (см., например,^{4, 122, 125–128, 130–134}). В последнее время получили широкое распространение расчетные методы, которые использовались для построения диаграмм Si–N–O (см.^{126, 130}), Si–C–N–O (см.^{130, 131}), Si–Al–N (см.^{122, 125}), Si–M–O–N, где M = Al, Mg, Y, Ce, Ti (см.^{130, 132, 133}) и др. Рассчитанные из термодинамических соображений области существования конденсированных фаз в системе Si–N–C–H уже приводились на рис. 14.¹⁰⁶ На рис. 20 в качестве примера представлены диаграммы Si_3N_4 –AlN (см.¹²²) и Ti–N–Si (см.¹³³), рассчитанные, правда, в пренебрежении газовой фазой, роль которой особенно существенна для первого случая. Экспериментальная информация о политемических сечениях этих и других диаграмм с участием Si_3N_4 немногочисленна.

До последнего времени сведения о диссоциации нитрида кремния исчерпывались результатами, которые были получены при сравнительно невысоких температурах (до 1500 – 1700°C). В наших работах температура была увеличена

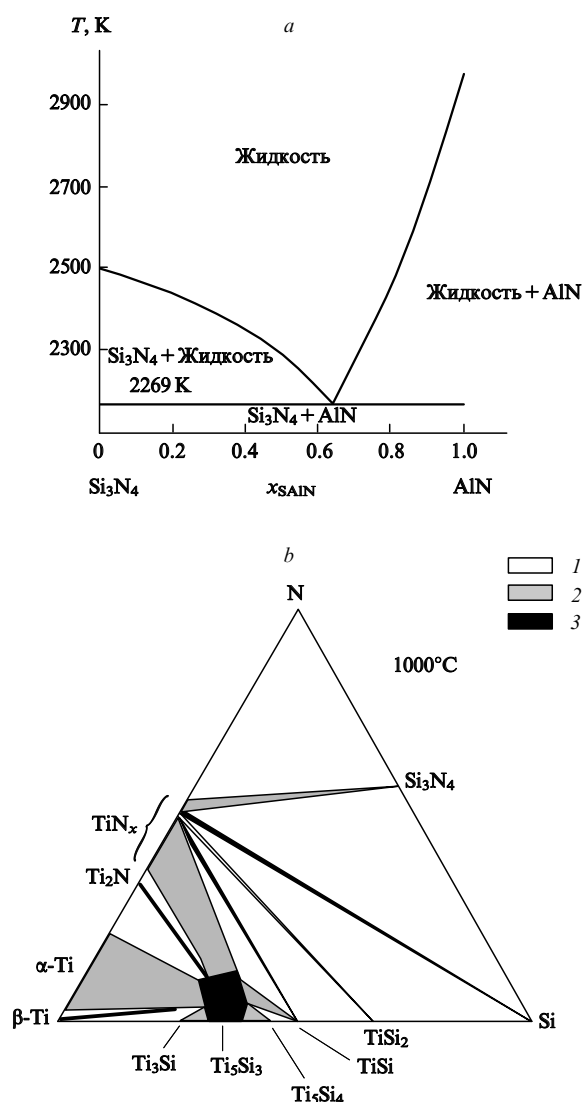


Рис. 20. Расчетные диаграммы состояния Si_3N_4 – AlN (a) и Ti – N – Si (b).^{122, 133}

Области на изотермическом сечении: 1 — трехфазные, 2 — двухфазные, 3 — область существования Ti_5Si_3

до 2000°C, причем в качестве объектов исследования использовались порошки, получаемые методами ПС, ГС и СВС (см. табл. 4).^{58, 59, 62, 135} В табл. 8 представлены некоторые из полученных данных; рис. 21 иллюстрирует температурную зависимость давления диссоциации нитрида кремния. Очевидно влияние состава порошков, в частности содержания

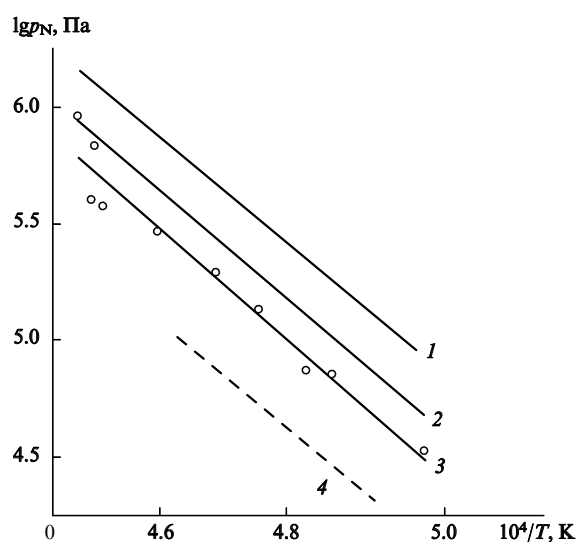


Рис. 21. Температурная зависимость давления диссоциации нитрида кремния.

1 — порошок ГС (см. табл. 8); 2 — порошок ПС; 3 — порошок СВС;^{58, 59} 4 — данные работы¹³⁶

кислорода, на давление диссоциации. Опубликованные более 30 лет назад данные исследования¹³⁶, вошедшие во все справочные руководства^{137, 138}, были получены при манометрическом исследовании моновариантного равновесия в системе Si – Si_3N_4 – N_2 с использованием чистых компонентов (99.95% Si ; Si_3N_4 — азотированный слой чистотой 99.94%) при давлении азота до 10^4 Па. Результаты наших опытов по определению давления диссоциации с использованием порошков оказались выше, и мы склонны это отнести к влиянию кислорода, хотя конкретный механизм такого влияния не вполне ясен. Дело в том, что перед опытами по определению давления диссоциации все порошки обезгаживались для удаления адсорбированных газов (см. рис. 3 и табл. 5), т.е. определенная часть кислорода при этом удалялась. Доля же оставшегося (решеточного) кислорода и распределение последнего в поверхностных слоях и в объеме частиц и соответственно механизм влияния на давление диссоциации подлежат уточнению.

Следует обратить внимание на то, что на графиках $\lg p_N = f(T)$ не обнаруживается каких-либо особых точек в связи с переходом $\alpha \rightarrow \beta$, что объясняется близостью термодинамических свойств этих модификаций. Результаты определения давления диссоциации (см. рис. 21) свидетельствуют также, что в опытах по определению температур плавления и горения в системе Si – N_2 (см. ранее цитированные работы^{21, 129}, рис. 1 и 2) следует уделять большее внимание содержанию кислорода, оказывающему влияние на измене-

Таблица 8. Термодинамические свойства нитрида кремния^{58, 59}

Метод получения порошка	Состав, мас. %					$\lg p_N(\text{Па}) = A - B/T$		$-\Delta_f H_{298}$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G_T$, кДж · моль ⁻¹	T, K ($p_N = 10^5$ Па)
	O	C	Fe	Al	Ca	A	B · 10 ⁻³			
ГС	1.6	0.021	0.0043	0.0006	0.0002	16.13	22.30	763(II) 763.4(III)	$-854 + 0.426T$	2005
ПС	1.25	0.15	0.0045	0.03	0.004	15.92	22.37	752(II) 775(III)	$-856 + 0.418T$	2050
СВС	0.5	0.05	0.08	—	—	15.93	22.76	795(II) 803.6(III)	$-871 + 0.418T$	2084

Таблица 9. Параметры самодиффузии в нитриде кремния

$T, ^\circ\text{C}$	Компонент	$D, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} (\text{см}^2 \cdot \text{а})$	Метод	Примечание	Ссылки
1200–1410	Азот	$1.2 \cdot 10^{-16} \exp(-233.2/RT)$ $6.8 \cdot 10^2 \exp(-777.5/RT)$	Изотопный обмен	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	142
1230–1450	Азот	$2 \cdot 10^{-15} \exp(-132.7/RT)$ $4 \cdot 10^{-4} \exp(-212.8/RT)$	Ядерный микроанализ	Объемная диффузия в β -фазе Граничная диффузия в β -фазе	143
1400–1600	Кремний	$(0.45-2) \cdot 10^{-19}$	Спектрометрический анализ	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	144
900–1300	»	$6 \cdot 10^{-10} \exp(-183/RT)$	Обработка данных, полученных методом горячего изостатического прессования	Эффективная граничная диффузия в $(\alpha + \beta)\text{-Si}_3\text{N}_4$	145

^a Энергия активации указана в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

ние давления диссоциации в несколько раз, а следовательно, на возможное изменение характера плавления.

Значения энтальпии и свободной энергии Гиббса образования нитрида кремния приведены в табл. 8. Значения $\Delta_f H_{298}$ были рассчитаны нами из данных по диссоциации Si_3N_4 по II и III законам термодинамики. Как известно, совпадение значений $\Delta_f H_{298}$, рассчитанных таким образом, а также их близость к независимым калориметрическим данным подтверждает надежность опытов по испарению или диссоциации. К настоящему времени известна только одна работа¹³⁹ по калориметрическому определению энтальпии образования Si_3N_4 ($\Delta_f H_{298} = 787.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Таким образом полученные нами результаты представляются вполне разумными, хотя очевидна необходимость дальнейших исследований.

Значения теплоемкости и энтропии, а также термодинамических функций нитрида кремния в широком диапазоне температур приведены в работах^{140, 141}, правда, без учета чистоты образцов.

Параметры самодиффузии для нитрида кремния были предметом изучения в нескольких работах^{142–145}. Эти результаты отражены в табл. 9. Обращает на себя внимание более высокий уровень диффузионной подвижности в β -фазе по сравнению с α -фазой. Методические трудности изучения диффузионных процессов в нитриде кремния проанализированы в работе¹⁴⁴. Сравнение результатов, полученных разными авторами, показывает различие абсолютных величин D на два–четыре порядка.¹⁴⁵ Исследование дислокационных петель методом ПЭМ позволило оценить коэффициент диффузии вакансий, он оказался равным $\sim 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ($T = 1700^\circ\text{C}$),¹⁴⁶ что более чем на пять порядков превосходит значение коэффициента, полученное в работе¹⁴² при экстраполяции на эту температуру. Поэтому очевидна необходимость дальнейших тщательных исследований самодиффузии в широком диапазоне температур с использованием монокристаллов.

Проблема окисления и коррозионного поведения нитридокремниевых материалов в последнее время стала весьма актуальной и заслуживает отдельного рассмотрения. Вопросы, касающиеся этой проблемы, освещены в ряде монографий, справочников и обзоров (см., например,^{147–152}), поэтому мы ограничимся лишь упоминанием этих источников. Стоит отметить, что материалы на основе Si_3N_4 обнаружили существенную коррозию под напряжением, причем как растягивающие нагрузки, так и сжимающие оказывают влияние на процесс окисления.^{152, 153} Важно также и то, что диссоциация и окисление нитрида кремния при высоких температурах — два фактора, серьезно сдерживающие использование материалов этого класса при температурах выше $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$.¹⁵⁴ Поэтому дальнейшее изучение высокотем-

пературной термодинамики Si_3N_4 в сочетании с коррозионными испытаниями в этих условиях, в том числе и с разработкой соответствующих покрытий, представляется актуальным.

Сведения о краевых углах и энергетических параметрах смачивания нитридокремниевых материалов жидкими металлами и сплавами приведены в работах^{4, 147}.

3. Физико-химические аспекты высокотемпературной прочности

Выше при изложении особенностей консолидации нитридокремниевых материалов уже сообщались некоторые сведения об их механических свойствах и структуре (см. рис. 8 и 9). Подробная информация о физико-механических свойствах представлена в ряде монографий, сборников и обзоров,^{4, 6–12, 155–158} не говоря уже о многочисленных статьях в журналах, поэтому полный анализ этого вопроса выходит за рамки нашего освещения. Некоторые из характеристик, полученных в последнее время на монокристаллах α -модификации приведены в табл. 10.^{44–46} Как видно, в работах^{45, 46} были уточнены и конкретизированы некоторые свойства монокристаллов (конечно, следует иметь в виду, что результаты статьи⁴⁵ получены на тонких волокнах).

Температурная зависимость твердости для двух кристаллографических плоскостей представлена на рис. 22. Эти дан-

Таблица 10. Некоторые физико-химические характеристики $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Параметр	Значение ^a	Ссылки
Модуль нормальной упругости, ГПа	550–750 (380)	45 44
Прочность на разрыв, ГПа	30–50 (3–11)	45 44
Температура перехода из хрупкого состояния в пластичное, $^\circ\text{C}$	1760–1820 (> 1800)	46
Система скольжения при 1820°C	$\{\bar{1}10\}\langle 1\bar{1}20\rangle$ $(\{\bar{1}10\}\langle 0001\rangle)$	46
K_{IC} , МПа $\cdot \text{м}^{1/2}$	1.5–2.0	46
$H_V (P = (2 \div 5)H)$, ГПа	$34 \pm 5 \{\bar{1}10\}$ $(32–36)$ $26 \pm 5 (0001)$ $(26–28)$	46

^a В скобках указаны величины, известные для моно- и поликристаллов,⁴ а также для нитевидных кристаллов.^{44, 46}

ные для плоскости (0001) сравнимы с полученными ранее результатами.¹⁰⁰ Высокие показатели для плоскости (1100), как и для плоскости (1120), свидетельствуют о значительной анизотропии твердости. Кроме того, значения высокотемпературной твердости монокристаллического Si_3N_4 значительно превышают таковые для поликристаллических и аморфных образцов, не говоря уже о показателях для нитрида кремния с оксидными добавками.^{77, 100, 158, 159} По показателям твердости при 1400–1500°C нитрид кремния превышает известные данные для других веществ, на что впервые было обращено внимание в работе¹⁰⁰.

В этом разделе мы ограничимся анализом лишь некоторых физико-химических аспектов высокотемпературной прочности, имея в виду широкие перспективы применения Si_3N_4 в технике высоких температур. И в этой связи особенно важными кажутся вопросы влияния примесей.

Давно обнаружено, что наличие оксидных добавок, вводимых для активации процессов спекания и горячего прессования, сопровождается появлением жидких прослоек при нагреве, что в свою очередь приводит к значительному снижению показателей прочности при температурах выше 1100–1200°C. Электронно-микроскопическими методами исследования фиксировали образование силикатных или оксинитридных фаз по границам зерен и в тройных стыках (см. рис. 9).¹⁰ Анализ влияния различных добавок (MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , SiC , оксиды РЗЭ) на высокотемпературные и другие свойства проведен в ряде работ (см., например,^{4, 76, 85, 160–165}). Можно выделить по крайней мере два подхода, направленных на повышение высокотемпературной прочности. Во-первых, использование нитридокремниевых порошков без оксидных добавок^{51, 77, 160, 163, 166} и, во-вторых, специальное легирование, чтобы избежать появления на межзеренных границах стекловидных легкоплавких фаз и содействовать образованию высокотемпературных кристаллических соединений (см., например,^{56, 85, 165}).

При высокотемпературном изучении прочности, скорости распространения субкритических трещин, модуля упругости и внутреннего трения показано, что нитрид кремния без оксидных добавок может сохранять свои механические свойства вплоть до температуры 1450°C.^{51, 77, 166} Отмечено также, что в высокотемпературной деградации прочности большую роль играют примеси кальция и галогенов, присутствие которых, как предполагается, оказывает влияние на кристаллизацию и поведение силикатных фаз.

Примеси кислорода, как отмечалось выше, неизменно сопутствуют порошкам нитрида кремния. В работе⁸⁵ было

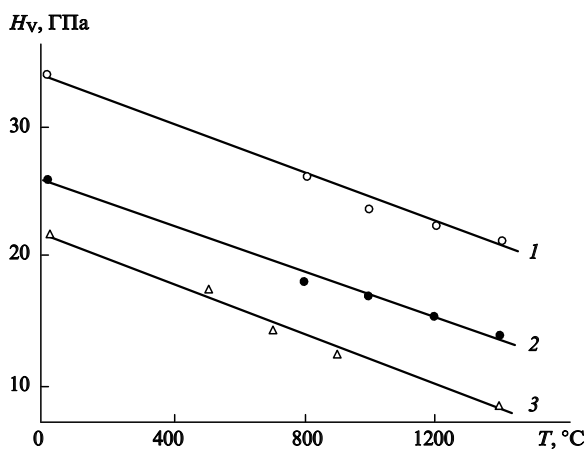


Рис. 22. Температурная зависимость твердости для плоскостей {1100} (1) и (0001) (2) монокристалла,⁴⁶ а также образца Si_3N_4 с 2–4.6 мас.% O (3)¹⁵⁹

показано, что образцы Si_3N_4 с содержанием кислорода 3.4 мас.% (по данным РФА зафиксировано кроме α -фазы наличие оксинитрида $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) сохраняли прочность на уровне ~600 МПа при температуре 1600°C. Однако микроструктура этих образцов не содержала характерных столбчатых β -кристаллов (см. рис. 8 и 9) и общий уровень прочности и трещиностойкости в этом случае, как и в работах^{51, 77, 166}, был невысок. По данным исследования¹⁶⁵, значительные добавки оксида иттрия (до 15–18 мас.%), как и других оксидов РЗЭ,⁸⁵ приводят к повышению и сохранению прочности — при 1400–1500°C величина $\sigma = 800 \div 850$ МПа, причем излом характеризуется транскристаллитным разрушением, а значение K_{Ic} достигает 13 МПа·м^{1/2}. Эти высокие показатели связываются с образованием сложного Y–Si-оксинитрида с высокой температурой плавления (1850°C) и формированием столбчатых кристаллов длиной 7–10 мкм и диаметром 0.2–0.7 мкм. Интересно также, что согласно микронзондовым исследованиям распределение иттрия в структуре было равномерным.

Изложенные выше факты иллюстрируют лишь эмпирическую канву разработок в области жаропрочных нитридокремниевых материалов. К этому еще следует добавить влияние окружающей среды на механические свойства,^{148, 149, 152} проблему совместимости компонентов в композициях^{12, 167} и вопросы высокотемпературной сверхпластичности.^{162, 168, 169} Все это подчеркивает важность создания концепции управления границами зерен в нитридокремниевых материалах, о чем уже упоминалось ранее. К сожалению, природа границ в этих объектах исследована в очень ограниченном масштабе.

V. Заключение

Благодаря комплексу высоких физико-химических и физико-механических характеристик материалы на основе Si_3N_4 получают все более широкое распространение в обычном и химическом машиностроении, электронике, турбостроении и других областях современной техники.^{6–9, 170} Одна из наиболее перспективных наукоемких областей применения таких материалов — техника высоких температур. Думается, что наметившийся прогресс в измерении температуры плавления может привести к созданию жаропрочных нитридокремниевых материалов нового поколения с уровнем рабочих температур ~2000°C. Результаты, приведенные на рис. 22, свидетельствуют также о значительных резервах Si_3N_4 как инструментального материала, позволяющего повысить температуру в очаге резания и соответствующие параметры обработки. Все это, конечно, потребует решения многих нетривиальных исследовательских и конструкторско-технологических проблем, часть из которых упоминалась выше. Задачам в области фундаментальных исследований применительно к созданию керамических жаропрочных материалов для эксплуатации при 2000°C посвящен также обзор¹⁵⁴.

Как объект физико-химического исследования нитрид кремния изучен далеко не в полной мере, хотя и не обделен вниманием ученых. В силу обилия публикаций и ограниченности объема некоторые аспекты нитридокремниевой проблемы освещаются в настоящем обзоре бегло. Выборочно рассмотрены результаты исследований, проведенных преимущественно в последние 5–10 лет. И здесь следует отметить большой объем работ и существенные результаты, полученные в области синтеза и изучения высокотемпературных свойств. Последние данные по свойствам пленок нитрида и оксинитрида кремния рассмотрены в обзоре¹⁷¹. Здесь также уместно отметить, что уникальность нитрида кремния позволила авторам работы¹¹⁸ высказать предположение о существовании нитрида углерода, который в настоящее время интенсивно исследуется в пленочном виде.¹⁷²

Обзор выполнен в рамках проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (№ 95-02-

03518a).

Литература

1. Г.В.Самсонов. *Неметаллические нитриды*. Металлургия, Москва, 1969
2. Г.В.Самсонов, О.П.Кулик, В.С.Полищук. *Получение и методы анализа нитридов*. Наукова думка, Киев, 1978
3. В.И.Белый, Л.Л.Васильев, В.А.Гриценко, А.С.Гиновер, С.М.Репинский, С.П.Синица, Т.П.Смирнова, Ф.Л.Эдельман. *Нитрид кремния в электронике*. Наука, Новосибирск, 1982
4. Р.А.Андреевский, И.И.Спивак. *Нитрид кремния и материалы на его основе*. Металлургия, Москва, 1984
5. *Silicon Nitride in Electronics*. (Ed. A.V.Rhanov). Elsevier, Amsterdam, 1988
6. *Preparation and Properties of Silicon Nitride Base Materials*. (Eds D.A.Bonnell, T.Y.Tien). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1989
7. *Silicon Nitride-I*. (Eds S.Somiya, M.Nitomo, M.Yoshimura). Elsevier Appl. Sci., London, 1989
8. *Silicon Nitride Ceramics — Scientific and Technological Advances. V.287*. (Eds I.-W.Chen, P.F.Becher, M.Mitomo, G.Petzow, T.-Sh.Yen). Mater. Res. Soc., Pittsburg, 1993
9. *Silicon Nitride '93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1993
10. G.Ziegler, J.Henrich, G.Wotting. *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041 (1987)
11. H.Lange, G.Wötting, G.Winter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1579 (1991)
12. Yu.G.Gogotsi. *J. Mater. Sci.*, **29**, 2541 (1994)
13. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991
14. *Mechanical Alloying*. (Ed. P.H.Shingu). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1992
15. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
16. A.Calca, J.S.Williams, P.Millet. *Scr. Metall. Mater.*, **27**, 1835 (1992)
17. Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, В.Б.Зелявский, Н.Г.Каказей, А.В.Курдюмов, Л.Л.Сухих, В.И.Чистяков. *Порошковая металлургия*, (11), 1 (1993)
18. А.С.Мукасян, В.М.Мартыненко, А.Г.Мержанов, И.П.Боровинская, М.Ю.Блинов. *Физика горения и взрыва*, **22**, 43 (1986)
19. А.С.Мукасян, Б.В.Степанов, Ю.А.Гальченко, И.П.Боровинская. *Физика горения и взрыва*, **26**, 45 (1990)
20. A.S.Mukasyan, I.P.Borovinskaya. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **1**, 55 (1992)
21. M.Skibska, A.Szulc, A.S.Mukasyan, V.A.Shugaev, A.A.Shiryaev. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **2**, 247 (1993)
22. A.G.Merzhanov. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **2**, 113 (1993)
23. С.Ю.Шаривкер, И.П.Боровинская, Г.А.Вишнякова, Ю.Н.Баринов, А.С.Мукасян, А.М.Князик. *Порошковая металлургия*, (11), 16 (1992)
24. С.Ю.Шаривкер, И.П.Боровинская, А.С.Мукасян, В.В.Карпов. *Порошковая металлургия*, (3), 3 (1993)
25. Я.А.Крыль, О.Н.Кайдаш, Е.Ю.Павлов. *Сверхтвердые материалы*, (3), 23 (1993)
26. K.Golubjatnikov, G.Stangle, R.Spriggs. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** (12), 96 (1993)
27. Р.Г.Айвазян, В.В.Азатян, В.И.Колачев, В.И.Рубцов. *Физика горения и взрыва*, **30** (4), 85 (1994)
28. А.С.Власов, А.И.Захаров, О.А.Саркисян. В кн. *Тугоплавкие нитриды и материалы на их основе*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). ИПМ АН Украины, Киев, 1992. С.72
29. M.Ekelund, B.Forslund. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 532 (1992)
30. G.A.Cochran, C.L.Conner, G.A.Eisman, A.W.Weimer, D.F.Carroll, S.D.Dunmead, C.J.Hwang. In *Silicon Nitride '93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1993. P.3
31. H.J.Lee, K.Eguchi, T.Yoshida. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3356 (1990)
32. F.Allaire, S.Dallaire. *J. Mater. Sci.*, **26**, 6736 (1991)
33. R.A.Bauer, J.G.M.Becht, F.F.Kruis, B.Scarlett, J.Schoonman. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2759 (1991)
34. S.C.Danforth. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 197 (1992)
35. W.Chang, G.Skandan, S.C.Danforth, B.H.Kear. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 507 (1994)
36. T.Yamada. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** (5), 99 (1993)
37. F.E.Kruis, B.Scarlett, R.Bauer, J.Schoonman. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 619 (1992)
38. K.E.Gonsalves, P.R.Strutt, T.D.Xiao. *J. Mater. Sci.*, **27**, 3231 (1992)
39. D.Bahlout, M.Pereira, P.Goursat, N.S.Choong Kwet Yive, R.J.B.Corrui. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1156, 1163 (1993)
40. M.Peuckert, T.Vaahs, M.Bruck. *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990)
41. Г.М.Хейдемане, Я.П.Грабис, Т.Н.Миллер. *Изв. АН СССР. Георг. материалы*, **15**, 595 (1979)
42. W.G.Schmidt. *Interceram.*, **40**, 15 (1991)
43. S.G.Malghan, D.B.Minor, L.-S.H.Lum. *Powder Technol.*, **67**, 201 (1991)
44. T.F.Cooke. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2959 (1991)
45. K.Huttinger, T.W.Pieschnick. *J. Mater. Sci.*, **29**, 2879 (1994)
46. I.E.Reimanis, H.Suematsu, J.J.Petrovic, T.E.Mitchell. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1995) (in the press)
47. T.Ekstrom, M.Nygren. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 259 (1992)
48. J.Szepvolgyi, I.Bertoti, I.Mohai-Toth, E.Gilbardt, F.L.Riley, M.Patel. *J. Mater. Chem.*, **3**, 279 (1993)
49. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 181 (1991)
50. F.Cambier, A.Leriche, E.Gilbardt, R.Brook, F.Riley. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer, Dordrecht, 1990. P.13
51. I.Tanaka, K.Igashira, H.-J.Kleebe, M.Ruhle. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 275 (1994)
52. Ю.М.Шульга, В.М.Мартыненко, Т.М.Моравская, И.П.Боровинская, А.Г.Мержанов, Ю.Г.Бородько. *Порошковая металлургия*, (1), 48 (1984)
53. П.С.Кислый, Л.С.Посунько, В.Г.Малоголовец. *Порошковая металлургия*, (5), 83 (1988)
54. Я.К.Вайваде, Т.Н.Миллер, А.А.Кузюкевич, И.Бероти, Т.Секей, М.Лукач. *Порошковая металлургия*, (3), 80 (1990)
55. Г.Н.Комратов, Ю.М.Шульга. *Порошковая металлургия*, (3), 5 (1992)
56. S.Natanson, A.E.Pasto, W.J.Rourke. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2273 (1993)
57. G.Kaiser, H.Schubert. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**, 253 (1993)
58. Р.А.Андреевский, Ю.Ф.Хромов, Р.А.Лютников, С.А.Жмуров, Е.А.Галкин, Р.С.Юркова. *Журн. физ. хим.*, **68**, 5 (1994)
59. Р.А.Андреевский, Р.А.Лютников. *Журн. физ. химии*, в печати, 1995
60. Р.А.Андреевский, М.А.Леонтьев. *Порошковая металлургия*, (8), 9 (1984)
61. М.А.Леонтьев. Дис.канд.техн.наук. МИТХТ им.Ломоносова, Москва, 1990
62. R.A.Andrievski. In *Materials by Powder Technology. PTM'93*. (Ed. F.Aldinger). Informationsgesellschaft, Oberursel, 1993. P.649
63. Р.А.Андреевский, Р.А.Лютников, О.Д.Торбова, В.И.Торбов, В.Г.Вильчинский, О.М.Гребцова, Е.П.Домашнева, А.А.Еременко, А.З.Рахматуллина. *Георг. материалы*, **29**, 1641 (1993)
64. I.Markichev, E.Sheka, N.Goncharova, I.Natkaniec, A.Muzychka, V.Chukalin, V.Khavryutchenko, E.Nikitina. *Physica B*, **198**, 200 (1994)
65. E.Sheka, V.Khavryutchenko, E.Nikitina, I.Natkaniec, I.Markichev, N.Goncharova, V.Chukalin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **67**, 133 (1994)
66. Н.В.Гончарова, Е.А.Никитина, В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, в печати, 1995
67. M.N.Rahaman, Y.Boiteux, L.C.De Jonghe. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1171 (1986)
68. J.M.Schoenung. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** (1), 112 (1991)
69. Р.А.Андреевский, М.А.Леонтьев, А.В.Брагин. *Изв. АН СССР. Георг. материалы*, **20**, 2055 (1984)
70. Р.А.Андреевский, С.Э.Зеер, М.А.Леонтьев. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. И.В.Тананаева). Наука, Москва, 1987. С.197
71. Р.А.Андреевский. *Порошковое материаловедение*. Металлургия, Москва, 1991
72. R.A.Andrievski. *J. Mater. Sci.*, **29**, 614 (1994)
73. R.A.Andrievski. *Int. J. Powder Metall.*, **30**, 59 (1994)
74. Я.А.Крыль. *Сверхтвердые материалы*, (2), 22 (1993)
75. C.Greskovich. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 725 (1981)
76. G.Wotting, G.Ziegler. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **65**, 471 (1988)

77. I.Tanaka, G.Pezzotti, T.Okamoto, Y.Miyamoto, M.Koizumi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1656 (1989)
78. J.Sleirs, R.C.Piller, M.F.Ashby, R.W.Davidge. *Silik. Ind.*, (1–2), 25 (1992)
79. Я.А.Крыль. *Высокотемпературное газостатическое уплотнение нитрида кремния*. Научная думка, Киев, 1993
80. D.Suttor, G.S.Fischman. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1063 (1992)
81. K.J.D.Mackenzie, R.H.Meinholt. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1595 (1994)
82. E.Tani, S.Umabayashi, K.Kishi, K.Kobayashi, M.Nishijima. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1311 (1986)
83. A.Bellosi, G.N.Babini. In *Silicon Nitride'93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1994. P.117
84. T.Millers. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater., Prop. Microstruct. Process.*, **168**, 171 (1993)
85. T.Takahashi, M.Isomura, Y.Endoh, Y.Furuse. In *Silicon Nitride'93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1994. P.225
86. B.Ralph. *Univ. Wales Rev.*, **4**, 29 (1988)
87. M.Mitomo, M.Tsutsumi, H.Tanaka, S.Uenosono, F.Saito. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2441 (1990)
88. G.Petzow, M.J.Hoffmann. *Mater. Sci. Forum*, **113–115**, 91 (1993)
89. Н.В.Даниленко, Г.С.Олейник, Н.П.Семенов. *Порошковая металлургия*, (8), 5 (1992)
90. V.Shimada, N.Ogawa, M.Koizumi, F.Dachille, R.Roy. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 519 (1979)
91. П.С.Кислый, Я.А.Крыль, А.А.Свирид, В.И.Чукалин, В.Н.Троицкий. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 1646 (1991)
92. G.T.Burns, J.A.Ewald, K.Mukherjee. *J. Mater. Sci.*, **27**, 3599 (1992)
93. T.Wang, L.Zhang, C.Mo. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 207 (1994)
94. Y.-L.Li, Y.Liang, Z.-Q.Hu. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 857 (1994)
95. J.J.Petrovich, B.V.Olinger, R.B.Roof. *J. Mater. Sci.*, **20**, 391 (1985)
96. T.Akashi, A.Sawaoka. *J. Mater. Sci.*, **22**, 1031 (1987)
97. H.Hirai, K.Kondo. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 487 (1994)
98. B.W.Sheldon, J.Szekely, J.S.Haggerty. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 677 (1992)
99. R.D.Veltri, F.S.Galasso. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2137 (1990)
100. K.Niihara, T.Hirai. *Powder Metall. Int.*, **16**, 223 (1984)
101. C.Gomez-Alexandre, O.Sanchez-Garrido, J.M.Martinez-Duart, J.M.Albella. *J. Mater. Sci.*, **26**, 4683 (1991)
102. Y.Okada, Sh.Nakajima. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1066 (1991)
103. I.Kobayashi, T.Ogawa, S.Hotta. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 336 (1992)
104. А.Г.Варламов, Ю.М.Григорьев, Т.М.Моравская, Ю.М.Шульга. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1544 (1991)
105. V.I.Zakhar'in, N.M.Rubtsov, V.I.Rubtsov, Yu.M.Shul'ga. *Thin Solid Films*, **216**, 268 (1992)
106. А.Г.Варламов, А.А.Ширяев, Ю.М.Григорьев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 1222 (1991)
107. W.Posadowski. *Thin Solid Films*, **69**, 149 (1980)
108. C.J.McHargue. In *Structure-Property Relationships in Surface-Modified Ceramics*. (Eds C.J.McHargue, R.Kossowsky, W.O.Hofer). Kluwer, Dordrecht, 1989. P.253
109. J.K.Hirvonen. *Mater. Sci. Rep.*, **6**, 217 (1991)
110. B.Himmel, J.Claudius, Th.Gerber, Ch.Reinhold. *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 136 (1993)
111. O.Knotek, F.Loffler, W.Beele. In *Silicon Nitride'93*. (Eds M.S.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1994. P.275
112. V.T.Volkov, L.F.Satunkina. *Thin Solid Films*, **247**, 145 (1994)
113. V.K.Sarin. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater., Prop. Microstruct. Process.*, **105/106**, 151 (1988)
114. R.Grun. *Acta Crystallogr. B*, **35**, 800 (1979)
115. R.A.Andrievski, Yu.S.Konyayev, M.A.Leontiev, G.I.Pivovarov. In *High Pressure Research Gordon and Breach*, UK, V.1, 1989. P.329
116. G.R.Hatfield, K.R.Carduner. *J. Mater. Sci.*, **24**, 4209 (1989)
117. И.А.Брытов, В.А.Гриценко, Ю.П.Костиков, Е.А.Оболенский, Ю.Н.Ромашенко. *Физика твердого тела*, **26**, 1685 (1984)
118. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **41**, 10277 (1990)
119. J.Robertson. *Philos. Mag. B, Phys. Condens. Matter Electron. Opt. Magn. Prop.*, **63**, 47 (1991)
120. В.А.Гриценко, Ю.П.Костиков, Л.В.Храмова. *Физика твердого тела*, **34**, 2424 (1992)
121. Ch.Mo, L.Zhang, C.Xie, T.Wang. *J. Appl. Phys.*, **73**, 5185 (1993)
122. M.Hillert, S.Jonsson. *CALPHAD, Comput. Coupling Phase Diag. Thermochem.*, **16**, 199 (1992)
123. R.A.Andrievski. *Sci. Sinter. (Issue 2)*, **20**, 49 (1988)
124. Р.А.Андриевский. В кн. *Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Изд-во АН УССР, Киев, 1991. С.54
125. L.Kaufman. *CALPHAD, Comput. Coupling Phase Diag. Thermochem.*, **3**, 279 (1979)
126. L.Kaufman, F.Hayes, D.Birnie. *High Temp.-High Press.*, **14**, 619 (1982)
127. M.Hillert, S.Jonsson, B.Sundman. *Z. Met. kd.*, **83**, 648 (1992)
128. J.Weiss. PhD Thesis. Univ. of Stuttgart, 1980; цитир. по ¹²⁷
129. А.В.Костановский, А.В.Евсеев. *Теплофизика высоких температур*, **32**, 26 (1994)
130. J.Weiss, H.L.Lukas. *Mater. Sci. Forum*, **47**, 43 (1989)
131. H.Wada, M.-J.Wang, T.-Y.Tien. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 837 (1988)
132. M.Hillert, S.Jonsson. *Z. Met. kd.*, **83**, 720 (1992)
133. S.Sambasivan, W.T.Petuskey. *J. Mater. Res.*, **9**, 2362 (1994)
134. *Borides, Carbides, and Nitrides. Phase Equilibria Diagrams*. (Ed. A.E.McHale). Am. Ceram. Soc., Westerville, 1994
135. R.A.Andrievski, R.A.Lyutikov, Yu.F.Khromov. In *Silicon Nitride'93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1993. P.369
136. R.Pehlke, J.Elliott. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215**, 781 (1959)
137. O.Karlson. *Bull. Alloys Phase Diag.*, **11**, 569 (1990)
138. JUNAFT Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** (Suppl.1), 1583 (1985)
139. J.Wood, G.Adams, J.Mukeryi, J.Margrave. In *The Third Int. Conf. on Chemical Thermodynamics. V.1*. JUPAC, Austria, 1973. P.115
140. В.И.Кощенко, Я.Х.Гринберг. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **18**, 1064 (1982)
141. В.И.Кощенко, Я.Х.Гринберг, Р.В.Кощенко. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **21**, 244 (1985)
142. K.Kijima, S.Shirasaki. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2668 (1976)
143. A.R.Cooper, L.D.Major. *US NTIS Rep. AD-A-069004*, 1979; цитир. по ¹⁴⁴
144. K.P.Kunz, V.K.Sarin, R.F.Davis, S.R.Bryan. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater., Prop. Microstruct. Process*, **105/106**, 47 (1988)
145. Р.А.Андриевский, Г.М.Вольдман, М.А.Леонтьев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 729 (1991)
146. Ch.M.Wang, F.L.Riley, F.Castro, I.Ituriza. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2136 (1993)
147. А.Д.Павасюк, В.С.Фоменко, Г.Г.Глебова. *Стойкость неметаллических материалов в расплавах*. Научная думка, Киев, 1986
148. В.А.Лавренко, Ю.Г.Гогоци. *Коррозия конструкционной керамики*. Металлургия, Москва, 1989
149. Yu.G.Gogotsi, V.A.Lavrenko. *Corrosion of High-Performance Ceramics*. Springer-Verlag, Berlin, 1992
150. A.H.Heuer, V.L.K.Lou. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2785 (1990)
151. Yu.G.Gogotsi, M.Yoshimura. *MRS Bulletin*, **19**, 39 (1994)
152. Ю.Г.Гогоци. Дис. д-ра хим. наук. Институт проблем материаловедения НАНУ, Киев, 1995
153. Yu.G.Gogotsi, G.Grathwohl. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3093 (1993)
154. R.Raj. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2147 (1993)
155. *Progress in Nitrogen Ceramics*. (Ed. F.L.Riley). Martinus Nijhoff, The Hague, Netherlands, 1983
156. Т.Я.Косолапова, Т.В.Андреева, Т.Б.Бартицкая, Г.Г.Гнесин, Г.Н.Макаренко, И.И.Осипова, Э.В.Прилуцкий. *Неметаллические тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1985
157. Г.Г.Гнесин. *Бескислородные керамические материалы*. Техника, Киев, 1987
158. Р.А.Андриевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
159. R.A.Andrievski. In *Proc. of the 13th Int. Plansee Seminar. V.2*. (Eds H.Bildstein, R.Beck). Metallwerk Plansee, Reutte, 1993. P.580
160. G.Pezzotti, I.Tanaka, T.Okamoto. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3039 (1990)
161. K.I.More, D.A.Koetter, R.F.Davis. *Ultramicroscopy*, **37**, 263 (1991)
162. T.Rouxel, F.Wakai, K.Izaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2363 (1992)
163. K.Sato, K.Tanaka, Y.Nakano. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2042 (1993)
164. T.Rouxel, F.Wakai. *Acta Metall. Mater.*, **41**, 3203 (1993)

165. И.И.Ткачева. *Огнеупоры*, (2), 13 (1994)
166. I.Tanaka, G.Pezzotti, K.-I.Matsushita, Y.Miyamoto, T.Okamoto. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 752 (1991)
167. J.-L.Huang, Sh.-Y.Chen, M.-T.Lee. *J. Mater. Res.*, **9**, 2349 (1994)
168. I.-W.Chen, Sh.-L.Hwang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1073 (1992)
169. R.A.Andrievski, V.T.Ivannikov, V.S.Urbanovich. In *Silicon Nitride'93*. (Eds M.J.Hoffmann, P.F.Becher, G.Petzow). Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, 1993. P.445
170. R.N.Katz. *Interceram*, **41**, 231 (1992)
171. F.H.P.M.Habraken, A.E.T.Kuiper. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **12**, 123 (1994)
172. С.А.Углов, В.Э.Шуб, А.А.Белоглазов, Е.Н.Лубнин, Е.Д.Образцова, А.С.Черников, В.И.Ионов. *Физика и химия обраб. материалов*, (6), 68 (1994)

SILICON NITRIDE: SYNTHESIS AND PROPERTIES

R.A.Andrievskii

Institute of New Chemical Problems, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)292-6511

Methods of synthesis of silicon nitride and materials on its base in the form of powders, consolidated materials, films, and coatings are reviewed. Information on structure and physical-chemical properties of silicon nitride materials has been systematized and discussed.

Bibliography — 172 references.

Received 25th January 1995