

文章编号: 1000-324X(2007)01-0159-04

## 立方氮化硅的冲击波合成实验研究

刘雨生<sup>1</sup>, 姚 怀<sup>2</sup>, 张福平<sup>1</sup>, 贺红亮<sup>1</sup>, 唐敬友<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

**摘 要:** 以  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体作原材料, 采用炸药爆轰平面飞片加载装置和样品回收技术进行了冲击波合成实验, 完整回收到合成样品, 经过酸处理, 对回收样品进行 X 射线衍射分析, 结果表明: 当加载压力超过 50 GPa 而且冲击温度约 3600~5000 K 时,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  可以较完全地转化为  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 本实验的研究结果建立了一种冲击压缩技术可单次合成克量级的立方氮化硅, 为进一步开展立方氮化硅的性能研究奠定了基础.

**关 键 词:** 冲击压缩; 合成; 立方氮化硅

**中图分类号:** O771, TB383 **文献标识码:** A

## Experimental Research on Shock Synthesis of Cubic Silicon Nitride

LIU Yu-Sheng<sup>1</sup>, YAO Huai<sup>2</sup>, ZHANG Fu-Ping<sup>1</sup>, HE Hong-Liang<sup>1</sup>, TANG Jing-You<sup>2</sup>

(1. Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Experiments using a planar metal disc flyer driven by explosives and a cylindrical chamber was designed to synthesize cubic silicon nitride with the mixtures of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and copper powders as starting materials. Shock-compressed samples were successfully recovered. The recovered samples were nitrated to resolve copper, and the separated silicon nitride powders were analyzed by XRD. The results indicate that most of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  are transformed into cubic silicon nitride when a shock pressure larger than 50 GPa and a matched shock temperature simultaneously load on  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The experiments provide a shock compression technique that can synthesize cubic silicon nitride in the order of gram mass in one test run, which lay the foundation for conducting further investigation on the properties and performance of cubic silicon nitride.

**Key words** shock compression; synthesis; cubic silicon nitride

### 1 引言

1999 年 7 月, Zerr 等<sup>[1]</sup>首次采用 DAC 技术成功地合成出  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 并根据第一性原理预测了它的体积模量, 指出其硬度可以与超石英<sup>[2]</sup>(Stishovite)媲美, 是继金刚石、立方氮化硼之后的又一种超硬材料. 紧接着, 同年 12 月 Mo 等<sup>[3]</sup>进一步计算分析了  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的一些物性, 指出:  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的能带

宽度为 3.45 eV, 是一种宽能带半导体材料; 静态介电常数约为 4.70, 是一种折射率很高的光学材料; 以及一些潜在的用途, 例如可能用作紫色或紫外激光材料和发光二极管. 2000 年 7 月, 日本物质与材料研究机构研究所的 Sekine 等<sup>[4,5]</sup>, 采用火药炮加载的冲击波压缩技术, 单次合成出 100 毫克量级的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  样品, 粒度为 10~50 nm. 同年, 丹麦学者 Jiang 和德国学者 Schwarz 等<sup>[6,7]</sup>也分别利用多顶

收稿日期: 2006-03-20, 收到修改稿日期: 2006-05-29

基金项目: 国家自然科学基金 (50472102); 中国工程物理研究院科学技术基金 (20050864)

作者简介: 刘雨生 (1974-), 男, 助理研究员. E-mail: my\_lys@126.com. 通信联系人: 贺红亮. E-mail: honglianghe@263.net

砧压机成功地合成出  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  多晶试样, 单次获得的样品量仅为 6~7mg. 2005 年, 俄罗斯的 Yunoshev 报道了采用炸药爆轰驱动平面飞片的冲击波压缩技术<sup>[8]</sup>, 单次合成立方氮化硅接近 0.5g, 但样品成功回收率不高.

国外的专家和学者在合成立方氮化硅的研究中作出了富有成效的工作, 已制备出微量的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体样品, 并相继开展了  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的力学、热学性能和谱学性质的研究<sup>[9~11]</sup>, 证实了  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  确实具有非常优异的物理化学性质. 然而, 目前所用的技术手段仅能合成出极少量的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体样品, 无法进一步开展其块体材料的研究. 本实验研究采用冲击波压缩技术合成出较大量的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体, 为下一步开展  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体的烧结及其烧结体性能提供可能性.

## 2 实验与结果

### 2.1 实验装置设计

为了实现小批量立方氮化硅粉体的合成, 我们分别设计了炸药爆轰驱动的平面飞片加载装置和样品回收装置, 整个装置是圆柱状的, 其轴线剖面示意图如图 1 所示. 图中, 1~3 部件是炸药爆轰驱动飞片的加载装置部分, 4~5 部件是样品回收装置部分.

实验时, 通过电雷管点火将主炸药引爆, 主炸药的爆轰加载驱动飞片高速运动, 然后撞击样品靶盒. 填装在靶盒中的  $\alpha$  相氮化硅试样受飞片撞击产生的冲击波压缩, 形成瞬时的高温高压, 转成立方尖晶石相氮化硅.

设计该装置的关键是 (1) 炸药爆轰驱动保证飞片有足够的碰撞速度, 使样品靶盒中获得足够强度的冲击波; (2) 回收装置有足够抗冲击强度, 确保样品靶盒不因破裂冲出, 使实验样品能完整地回

收.

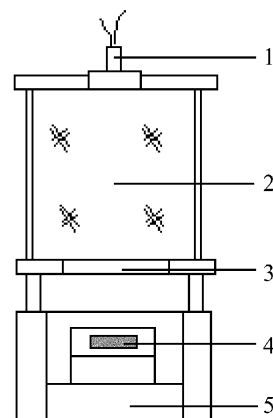


图 1 冲击波合成立方氮化硅的实验装置原理图

Fig. 1 Experimental setup for the shock wave synthesis of cubic silicon nitride

1: Detonator; 2: Main explosive; 3: Impactor; 4: Sample; 5: Momentum plate

### 2.2 立方氮化硅的合成实验

本研究采用了两种炸药驱动飞片: 硝基甲烷和 TNT. 前者的爆速和爆压较后者低, 实验时, 为了获得足够大的飞片撞击速度, 根据这两种炸药来调整飞片厚度<sup>[12]</sup>, 以满足六方氮化硅转化为立方氮化硅的温度和压力条件. 实验样品中加入 80%~90% 的铜粉, 并与  $\alpha$  相氮化硅粉体均匀混合 (采用  $\beta$  相氮化硅粉体同样可以实现合成  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 相关内容参见文献 [4,5] 的报道, 本研究采用  $\alpha$  相氮化硅粉体进行合成实验), 其中氮化硅粉体的质量含量保持在 1~2g. 按照图 1 的装置原理图装配好冲击波压缩装置和回收装置并进行实验, 之后从回收装置中取出样品. 原材料与实验数据见表 1, 其中冲击压力与冲击温度是根据飞片和靶板碰撞的冲击雨贡纽关系<sup>[13]</sup>, 以及按照疏松材料的物态方程<sup>[14]</sup>进行计算的; 转化率是参考 X 射线衍射 (XRD) 图中  $\alpha$  与  $\gamma$  两相的相对强度来估算的, 其近似计算公式为<sup>[15]</sup>:

表 1 实验原材料及实验数据

Table 1 Starting materials and experimental data

Shot number	Raw materials /source	Explosives	Impact speed / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	Pressure /GPa	Temperature /K	Transition ratio/%
1	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Japan	Nitromethane	2.0	50	3600	90
2	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Japan	TNT	2.5	60	5900	5
3	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /China	TNT	2.3	57	5500	0
4	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /China	Nitromethane	2.1	51	3800	95
5	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /China	Nitromethane	2.3	54	3900	98
6	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ /China	Nitromethane	2.1	51	3650	90

$$W_1 = \frac{1}{1 + (R_1/R_2) \cdot (I_2/I_1)}$$

其中,  $W_1$  为合成出的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的百分含量比,  $R_1$ 、 $R_2$  分别为  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的对应衍射晶面的吸收系数, 这里  $R_1/R_2$  近似取为纯  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体在相同 X 射线衍射条件下得到的强度为 100% 的衍射峰值的比值,  $I_1$ 、 $I_2$  分别对应  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的衍射线峰值强度。

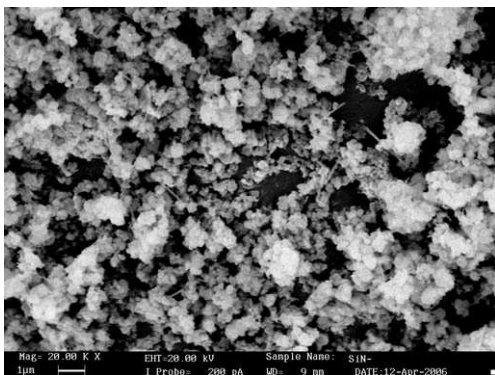


图 2  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photo of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

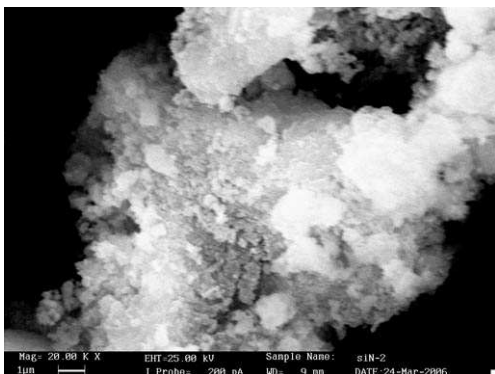


图 3  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photo of  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 2.3 样品处理与物相鉴定

回收经过冲击波压缩后的样品靶盒, 首先抽去外层的金属保护套取出合成样品, 放入烧杯中. 通过加入一定量的浓硝酸, 使硝酸和回收样品中的铜充分反应, 除去原料中的混合物铜粉. 对  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料和合成的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  分别进行扫描电镜观察, 其 SEM 相片见图 2 和 3 所示, 从照片可以看出, 合成前  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料的晶粒度与合成的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体的晶粒度没有明显差异, 粒度均为 100nm 左右. 但从形貌上看合成前的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体的晶粒排列较为均匀, 而经冲击合成得到的  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体晶粒形貌表现为许多细小晶粒聚集在一起.

还对合成样品进行了 X 射线衍射分析, 以鉴别  $\alpha$  和  $\gamma$  相氮化硅的物相, 其结果见图 4, 其中:  $\alpha$

和  $\gamma$  分别表示  $\alpha$  相与立方氮化硅的衍射峰.

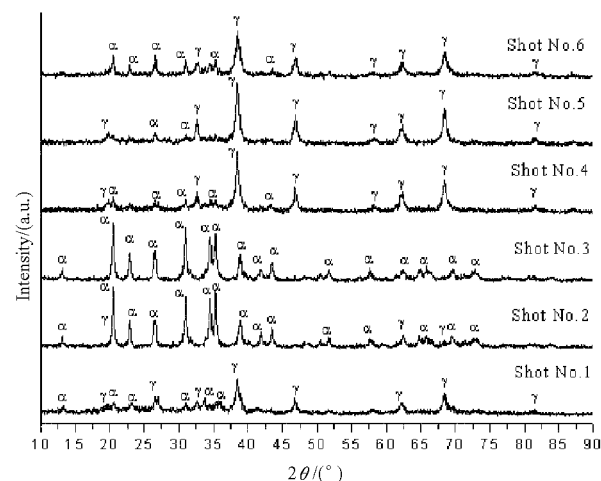


图 4 冲击波合成实验回收样品的 X 射线衍射分析图

Fig. 4 XRD spectra of recovered samples from shock synthesis

### 3 结果和讨论

在冲击波压缩作用下,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体中会产生瞬时的高温高压条件, 六方相氮化硅只有在适当的温度压力匹配下才可能转化成立方相氮化硅. 这种相变与马氏体相变相似, 立方氮化硅在高温下处于亚稳相, 冲击波快速传播后, 产生淬火过程, 使立方氮化硅快速冷却至室温后被保留下来. 而温度压力的匹配关系决定了立方氮化硅是否处于热力学稳定区, 即所加载的冲击波压缩条件决定了六方氮化硅能否转化成立方氮化硅的热力学与动力学条件. 冲击波在材料中的压缩过程可以近似地认为是一个绝热压缩过程, 冲击波阵面后将产生极高的温度, 通常需要加入比热容大的材料吸收热能, 以防止热点温度过高. 本研究中, 选用大量的球形铜粉混合, 其作用和意义是: (1) 铜的比热容大, 可以大大降低体系的温度; (2) 铜具有很大的热导率, 可以产生比较均匀的温度 (3) 球形铜粉颗粒的流动性好, 可以防止过多热点的产生; (4) 铜的稳定性好, 高温高压下无相变发生<sup>[16]</sup>, 也不与氮化硅发生化学反应.

根据表 1 列出的原材料、合成条件与转化率之间的关系可以看出, 原材料的来源与转化率之间没有直接的关系, 转化率主要决定于合成条件. 当压力达到 50GPa 时, 只要温度不太高, 转化率可以达到 90% 以上 (见 1# 和 4# ~ 6# 实验), 这比冲击波压缩石墨合成金刚石的转化率 (一般不超出 20%) 要高出很多<sup>[17]</sup>. 但是当温度过高时, 转化率很低, 甚至几乎不会转化 (见 2# 实验). 该实验结

果说明,并非压力越高就可以提高六方氮化硅转化为立方氮化硅的转化率,还必须保证温度与压力的匹配.

国外采用静高压设备合成立方氮化硅所需的压力与温度条件分别为 13~15GPa 和 1900~2100K,在该条件下国内外的各种静高压设备仅能提供数十立方毫米的合成腔体,只能合成微量的立方氮化硅粉体<sup>[1,10]</sup>.本研究作为小批量合成立方氮化硅的尝试,目前我们已能单次合成出 1g 左右的样品,而且实验重复性很好,这为继续开展立方氮化硅的烧结研究以及烧结体性能研究打下了良好的基础.

#### 4 结论

1. 利用炸药爆轰驱动平面飞片装置和样品回收技术成功合成了立方氮化硅粉体,单次产额已达到克量级,这为继续开展其烧结研究和烧结体性能研究创造了可能的条件.

2. 当压力超过 50GPa 时,如果冲击波温度能与之匹配较好,可使六方氮化硅几乎完全转化成立方氮化硅.

3. 在强冲击波压缩下,在原料氮化硅中产生的温度压力容易失配.选用铜粉作为冷却材料,能有效地降低合成腔体中的温度,改善其温度场分布,提高立方氮化硅的转化率.

#### 参考文献

- [1] Zerr A, Mliehe M, Serghiou G, *et al.* *Nature*, 1999, **400**:

340-342.

- [2] Léger J M, Haines J, Schmidt M, *et al.* *Nature*, 1996, **383**: 401.

- [3] Mo S, Ouyang L, Ching W Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83** (24): 5046-5049.

- [4] Sekine T, He H L, Kobayashi T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(25): 3706-3708.

- [5] He Hongliang, Sekine T, Kobayashi T, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, **62**: (17): 11412-11417.

- [6] Jiang J Z, Ståhl K, Berg R W, *et al.* *Europhys. Lett.*, 2000, **51**(1): 62-67.

- [7] Scharz M, Miehe G, Zerr A, *et al.* *Adv. Mater.*, 2000, **12**: 833-887.

- [8] Yunoshev A S. *Combs. Explos. Shock Waves*, 2004, **40** (3): 370-373.

- [9] Sekine T, Mitsuhashi T. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(17): 2719-2721.

- [10] Jiang J Z, Kragh F, Frost D J, *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2001, **13**: L515-L520.

- [11] Tanaka I, Mizoguchi T, Sekine T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(15): 2134-2136.

- [12] 徐 康, 刘建军, 贺红亮, 等 (Xu Kang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12**(5): 759-762.

- [13] 经福谦. 实验物态方程导引, 第 2 版北京: 科学出版社, 1999. 81-99.

- [14] Geng H Y, Wu Q, Tan H, *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **11**(11): 1188-1192.

- [15] 何崇智, 郝秀容, 孟庆恩, 等. X 射线衍射实验技术, 第 1 版. 上海: 科学出版社, 1988. 152-154.

- [16] Cohen L H, Klement L Jr, Kennedu G C. *Phys. Rev.*, 1966, **145**(2): 519-525.

- [17] DeCarli P S, Jamieson J C. *Science*, 1961, **133**: 1821-1823.