

НАНОСТРУКТУРА НИТРИДА КРЕМНИЯ

Бунин. А.И. *, Дронюк Г.Д. *, Федорова А.И. *

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет

(634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30)

E-mail: dronyukg@gmail.com

В данной статье приведены свойства нитрида кремния (Si_3N_4) в зависимости от размерных характеристик, а точнее для макроструктуры и наноструктуры. Si_3N_4 входит в группу керамики. Продемонстрированы 3 фазы нитрида кремния α -фаза, β -фаза и γ -фаза. Представлена прямая и обратная кристаллические решётки для Si_3N_4 и указаны параметры. Описана зона Бриллюэна для α -фазы, так как она тесно связана со свойствами материала. Из литературных данных последних лет (российских и зарубежных изданий) получены характеристики нитрида кремния в нано- и макроструктурах, и приведена сравнительная таблица характеристик Si_3N_4 в макро- и нано (порошок) диапазонах. В работах были выявлены изменения следующих характеристик: теоретическая плотность увеличилась, практическая плотность увеличилась, коэффициент теплопроводности изменился, объемная плотность наноструктуры нитрида кремния увеличилась, удельная теплоёмкость наноструктуры Si_3N_4 увеличилась. Указаны причины изменения свойств. Также приведены методы получения наноструктуры нитрида кремния, такие как метод совместной ультразвуковой экстракции с помощью замораживания. Нитрид кремния имеет обширную область применения, такую как медицина, электроника, автомобильная промышленность, металлообрабатывающий инструмент и так далее.

Ключевые слова: нитрид кремния, наноматериал, свойства, получение, применение

NANOSTRUCTURE OF SILICON NITRIDE

Bunin. A.I. *, Dronyuk G.D. *, Fedorova A.I. *

* National Research Tomsk Polytechnic University

(634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30)

E-mail: dronyukg@gmail.com

This article presents the properties of silicon nitride (Si_3N_4) depending on the dimensional characteristics, or rather for the macrostructure and nanostructure. Si_3N_4 belongs to the ceramics group. Demonstrated 3 phases of silicon nitride α -phase, β -phase and γ -phase. The forward and reverse crystal lattices for Si_3N_4 are presented and the parameters are indicated. The Brillouin zone for the β phase is described, since it is closely related to the properties of the material. From the literature data of recent years (Russian and foreign editions), the characteristics of silicon nitride in nano- and macrostructures are obtained, and a comparative table of the characteristics of Si_3N_4 in the macro- and nano (powder) ranges is given. The studies revealed changes in the following characteristics: the theoretical density increased, the practical density increased, the thermal conductivity coefficient changed, the bulk density of the silicon nitride nanostructure increased, and the specific heat capacity of the Si_3N_4 nanostructure increased. The reasons for changing properties are indicated. Methods for obtaining nanostructures of silicon nitride are also presented, such as the method of joint ultrasonic extraction using freezing. Silicon nitride has a wide range of applications, such as medicine, electronics, automotive industry, metalworking tools, and so on.

Key words: silicon nitride, nanomaterial, properties, production, application

Нитрид кремния широко используется в различных отраслях, от создания мелких деталей, до использования его в электронике. Главными критериями выбора данного соединения являются его свойства. В данной статье были рассмотрены макро и нано структур нитрида кремния и приведены их сравнения для правильного его дальнейшего использования.

Формула нитрида кремния Si_3N_4 . У него существует 3 различные фазы. Кристаллическая структура нитрида кремния имеется в 3-х ячейках: гексагональная, тригональная и кубическая – α , β и γ фазы.

Низкотемпературная α -фаза переходит в энергетически более выгодную β -фазу при температуре выше 1400 °С. Решетки α -фазы нитрида кремния обладают тригональной симметрией, β -фаза обладает гексагональной симметрией, а γ -фаза имеет кубическую симметрию, структуру шпинели (рис. 1) [1]

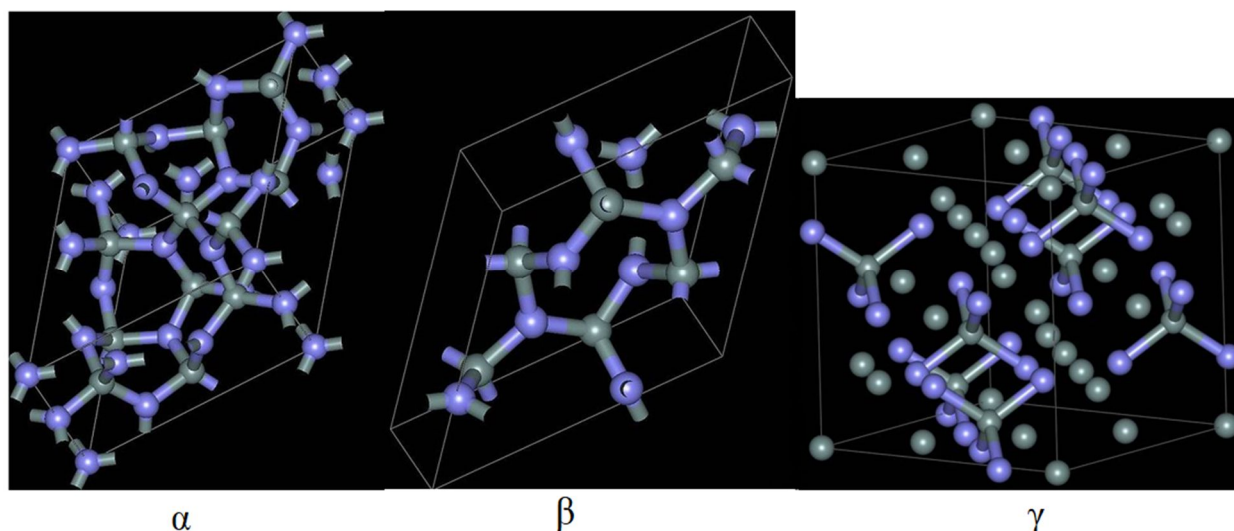


Рис. 1. Элементарные ячейки α , β и γ -фаз (голубые атомы азот, серые- кремний) [2].

Постоянные решетки α -фазы Si_3N_4 :

$$a = 0,775 \text{ нм}, b = a, c = 0,562 \text{ нм}.$$

Постоянные решетки β -фазы Si_3N_4 :

$$a = 0,771 \text{ нм} \text{ и } c = 0,291 \text{ нм}.$$

Постоянные решетки γ -фазы Si_3N_4 :

$$a = 0,77 \text{ нм}$$

Параметры обратной решетки для α -фазы и β -фазы Si_3N_4 посчитаем по формулам:

$$a^* = 2\pi \frac{[a, c]}{a[a, c]} = \frac{2\pi}{a}$$

$$c^* = 2\pi \frac{[a, c]}{c[a, c]} = \frac{2\pi}{c}$$

Для α -фазы Si_3N_4 получим: $a^* = 8,1 \text{ (нм}^{-1}\text{)}$ и $c^* = 11,2 \text{ (нм}^{-1}\text{)}$

Для β -фазы Si_3N_4 получим: $a^* = 8,15 \text{ (нм}^{-1}\text{)}$ и $c^* = 21,6 \text{ (нм}^{-1}\text{)}$.

Для γ -фазы Si_3N_4 параметры обратной решетки будут равны:

$$a^* = 2\pi \frac{[a, a]}{a[a, c]} = \frac{2\pi}{a}$$

Для γ -фазы Si_3N_4 получим: $a^* = 8,16 \text{ (нм}^{-1}\text{)}$ [3].

Зона Бриллюэна для макроструктуры α - Si_3N_4 представлена на рисунке 2. Для β -фазы картина качественно сходная, обратная ячейка более вытянута вдоль оси шестиугольной призмы. На рисунке показаны уникальные точки симметрии и путь в обратном пространстве, вдоль которого строилась дисперсионная зависимость $E(k)$, приведенная на рисунке 3 для α - Si_3N_4 [4].

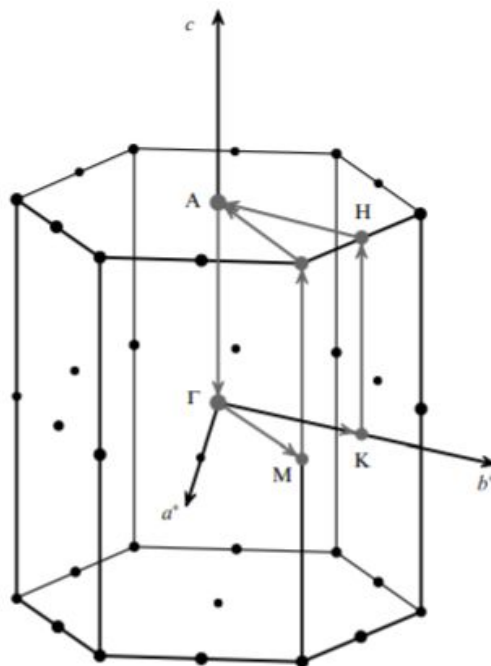


Рис. 2. Зона Бриллюэна для α - Si_3N_4 [4].

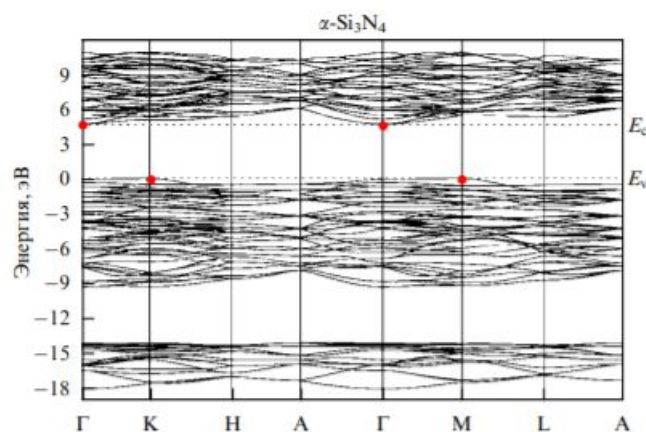


Рис. 3. Зонная структура α - Si_3N_4 [4]

Из литературных данных последних лет (российских и зарубежных изданий) получены характеристики нитрида кремния в нано- и макроструктурах. В таблице 1 представлена

сравнительная характеристика изменений параметров при переходе от нано- к макроструктуре [4,5,6,7]

Таблица 1

Структура материала	Макро	Нано (2-5 нм) [7]
Теоретическая плотность (моделирование) кг/м ³	3300[4]	3350[7]
Практическая плотность, кг/м ³	2560[4]	2940[7]
Модуль юнга, ГПа	214[5]	214[6]
Коэффициент Пуассона	0,27[4]	0,25[7]
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	12[4]	31[7]
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·град)	710[5]	790[6]
Объемная плотность, г/см ³	1640[4]	1900[7]

Как видно из таблицы 1 характеристики наноструктуры нитрида кремния существенно отличаются от свойств макроструктуры. Практическая плотность изменилась, для наноматериала она значительно увеличилась с 2560 кг/м³ до 2940 кг/м³, что связано с изменением размеров материала.

Другой значительной величиной, которая изменилась является коэффициент теплопроводности. Он изменился от 12 Вт/м*К и до 31 Вт/м*К.

Также изменилась и объемная плотность наноструктуры нитрида кремния, она увеличилась с 1640 г/см³ до 1900 г/см³.

Удельная теплоёмкость наноструктуры Si₃N₄ увеличилась с 710 Дж/(кг·град) до 790 Дж/(кг·град).

Судя по тому, что модуль Юнга при переходе от макро- к наноструктуре не изменился, можно говорить о влиянии классических размерных эффектов и приповерхностной зоны. Повышение теплопроводности также свидетельствует о влиянии классических размерных эффектов на изменение свойств. Аналогично можно предположить, что повышение удельной теплоёмкости также связано с влиянием классических размерных эффектов и большой приповерхностной зоны, поскольку размеры частиц наноматериала в пределах от 2 до 5 нм.

По-видимому, нельзя исключить и влияние квантовых размерных эффектов, поскольку размеры частиц близки к волне де Бройля.

Физико-механические свойства материала из макро- и наноразмерного нитрида кремния представлены в таблице 2 и 3 (для разных методов получения) [4].

Таблица 2

Метод горячего прессования (ГП)						
	Т, °С	H _{v 10} , ГПа	K _{1С} , МПа/м ^{1/2}	ρ _{каж} , кг/м ³	ρ _{относит} , %	σ _{изг} , МПа
Макроразмерный	1750	15,9±0,2	5,5±0,3	3260	98,8	908
Наноразмерный	1700	17,2±0,3	7,4±0,3	3320	99,1	576

Таблица 3

Метод SPS-спекания						
	Т, °С	H _{v 10} , ГПа	K _{1С} , МПа/м ^{1/2}	ρ _{каж} , кг/м ³	ρ _{относит} , %	σ _{изг} , МПа
Макроразмерный	1750	15,7±0,2	5,5±0,3	3290	99,7	920
Наноразмерный	1700	16,8±0,2	6,9±0,4	3310	98,8	626

Из таблиц 2 и 3 видно, что в независимости от метода создания материала, наноразмерный нитрид кремния сохраняет за собой более высокую кажущуюся плотность (ρ_{каж}) и вязкость разрушения при плоскостных деформациях (K_{1С}) по сравнению с макроразмерным. Однако, прочность на изгиб выше у макроразмерного (почти в 1,5 раза больше, чем у наноразмерного). Если сравнивать относительную плотность, то они примерно одинаковые, показатели имеют не большие различия. Структура микронного и наноразмерного нитрида кремния при горячем прессовании и SPS-спекании показана на рисунках 4 и 5.

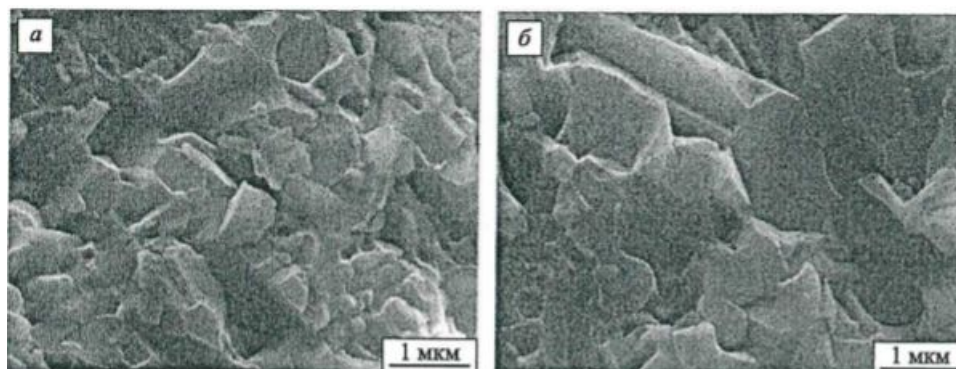


Рис. 4. Микроструктура нитрида кремния при: а – горячем прессовании, б – SPS-спекании [4].

Из рисунка 5 видно, что наноразмерный нитрид кремния при горячем прессовании или SPS-спекании имеет более мелкую и четкую микроструктуру. Видны четкие грани, а также размер частиц меньше более чем в 4 раза по сравнению с микронным нитридом кремния.

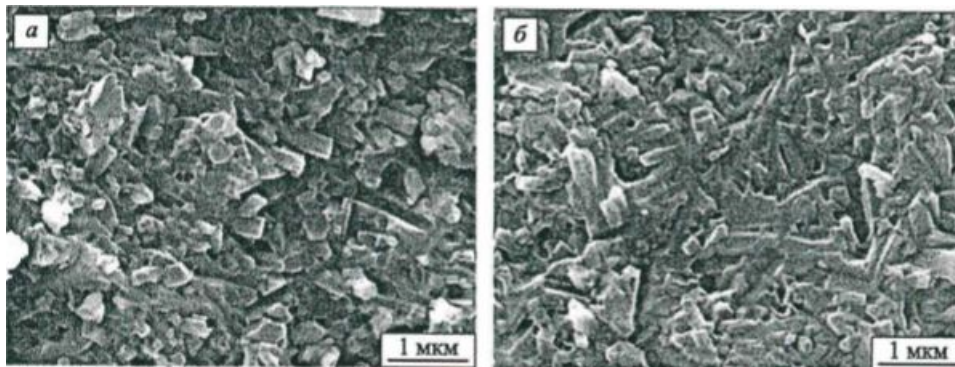


Рис. 5. Микроструктура наноразмерного нитрида кремния при: а – горячем прессовании, б – SPS-спекании [4].

Получение нанопорошка нитрида кремния обширно и велико. В данной статье мы рассмотрим получение Si_3N_4 методом извлечения нанопорошков из тонких плёнок. Образец нанопорошка нитрида кремния, показанный на рис.6, был извлечен из образцов тонких пленок с помощью нового метода извлечения нанопорошков из тонких пленок, осажденных методами физического осаждения из паровой фазы на неметаллические подложки, известного как метод совместной ультразвуковой экстракции с помощью замораживания [9]. Структурные характеристики этих нанопорошков определяли с помощью рентгенограмм (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и сканирующей электронной микроскопии (SEM).

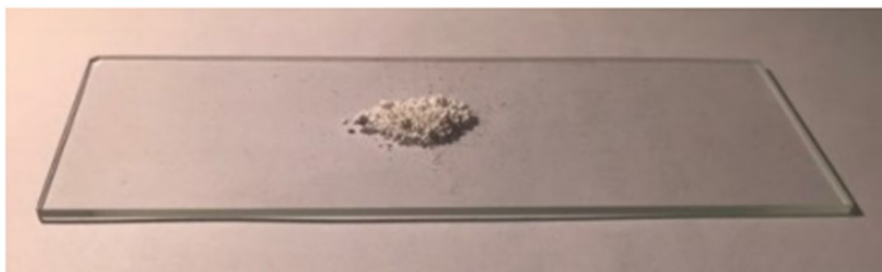


Рис.6 Нанопорошок нитрида кремния, выделенный из тонкопленочных образцов [9].

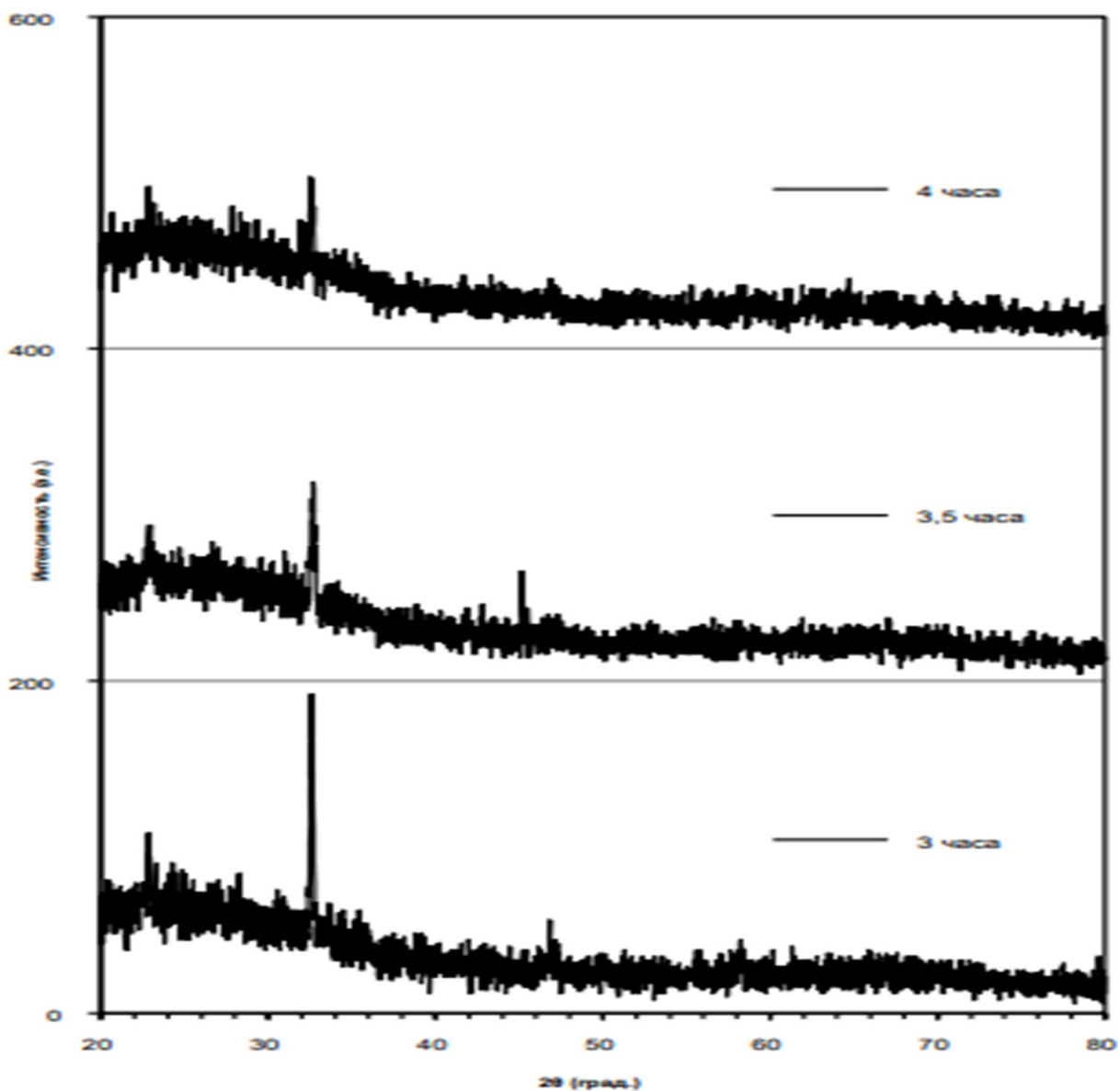


Рис. 7 Рентгенограммы образцов, полученных после разного времени осаждения [9].

На рисунке 7 показаны рентгенограммы трех образцов, полученных после разного времени осаждения (3, 3,5 и 4 часа). Можно наблюдать и распознать несколько пиков, которые соответствуют карте нитрида кремния JCPDS. Образец, полученный после осаждения в течение 3 часов, показывает видимый пик при $2\theta = 32,58^\circ$, который принадлежит кристаллитам кремния в структуре, поскольку они не связываются с азотом. Образцы, приготовленные после более длительного времени (3,5 и 4 часа), показывают то же самое с меньшей интенсивностью. Все образцы показывают три отличительных пика, принадлежащих нитриду кремния, при 2θ $22,84^\circ$, $46,80^\circ$ и $58,18^\circ$, которые соответствуют кристаллическим плоскостям (110), (220) и (221) соответственно.

Значения размера кристаллитов, оцененные по формуле Шеррера для всех образцов, были достаточно идентичными (10-15 нм), что отражает преимущество техники магнетронного

распыления для получения такого керамического соединения при комнатной температуре или немного выше (27-350 ° C).

Нитрид кремния широко используется во многих отраслях [10]:

- Медицина

Существует удивительный набор свойств материала, который делает нано нитрид кремния отличным биоматериалом. В последнее время технология производства на основе нитрида кремния была успешно интегрирована с биохимией, что облегчило создание инновационных датчиков с высокой чувствительностью и селективностью. Нитрид кремния обладает иными преимуществами по сравнению с другими материалами с отсутствием примеси и отличным контролем состава и толщины плёнки.

- Электроника

Диэлектрические нано нитрид кремния нашёл широкое применение в микроэлектронной промышленности в качестве диэлектрических слоев.

Список литературы:

- 1–«Неоксидная керамика – нитрид кремния (Si_3N_4)» [Электронный ресурс] URL: <https://www.ceramtec.ru/ceramic-materials/silicon-nitride/>
- 2–«Шарики из нитрида кремния (Si_3N_4)» [Электронный ресурс] URL: <https://www.rgpballs.com/ru/шарики-из-нитрида-кремния-si3n4/>
- 3–Шапошников А.В., Петров И.П., Гриценко В.А., Kim C.W. «Электронная структура и эффективные массы электронов и дырок в α - и β -фазах нитрида кремния» Физика твердого тела, 2007, том 49, вып. 9.
- 4–Кузнецов Н. В., Осмаков А. С., Дятлова Я. Г., Орданьян С. С. Керамика на основе Si_3N_4 с наноразмерной составляющей. Вопросы материаловедения, (2013).
- 5–Lukianova O. A., Krasilnikov V. V., Parkhomenko A. A. «Microstructure and Phase Composition of Cold Isostatically Pressed and Pressureless Sintered Silicon Nitride». (2016).
- 6–Перислов С.Н. «Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения» (2017)
- 7–«Silicon nitride nanoparticles» [Электронный ресурс] URL: <https://www.americanelements.com/silicon-nitride-nanoparticles-12033-89-5>
- 8–Некрасевич С.С., Гриценко В.А., Клаузер Р. Гво С ЖЭТФ 138 745 (2010)
- 9–Обижаев Д.Ю. «Структура и свойства функциональных слоев нитрида кремния на различных стадиях их формирования в технологии устройств нано- и микросистемной техники» (2008).
- 10- Нитрид кремния - Silicon [Электронный ресурс] URL: https://ru.qaz.wiki/wiki/Silicon_nitride