

Janusz GAJDA  
Aleksander SMOLIŃSKI  
Adam SZADE  
Antoni WŁOSZEK

Instytut Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Śląska

### STRUKTURA AZOTKU KRZEMU $\text{Si}_3\text{N}_4$ I MECHANIZM JEGO TWORZENIA

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono aktualny stan zagadnienia dotyczącego modeli tworzenia się poszczególnych składników strukturalnych azotku krzemu  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Przeprowadzone badania otrzymywania azotku krzemu metodą maksymalnego rozwinięcia powierzchni kontaktu faza stała - gaz w pełni potwierdziły słuszność przyjętych modeli.

W nowoczesnych dziedzinach techniki duże znaczenie z uwagi na swoje charakterystyczne własności mają związki i fazy o wysokiej temperaturze topnienia, głównie węgliki, azotki, krzemki i borki.

Wzrost zainteresowania i zastosowania azotków typu  $\text{A}^{\text{III}}\text{N}^{\text{V}}$  i  $\text{A}^{\text{IV}}\text{N}^{\text{V}}$  związany jest z własnościami dielektrycznymi i odpornością w agresywnych środowiskach. Do tego typu związków należy również azotek krzemu  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

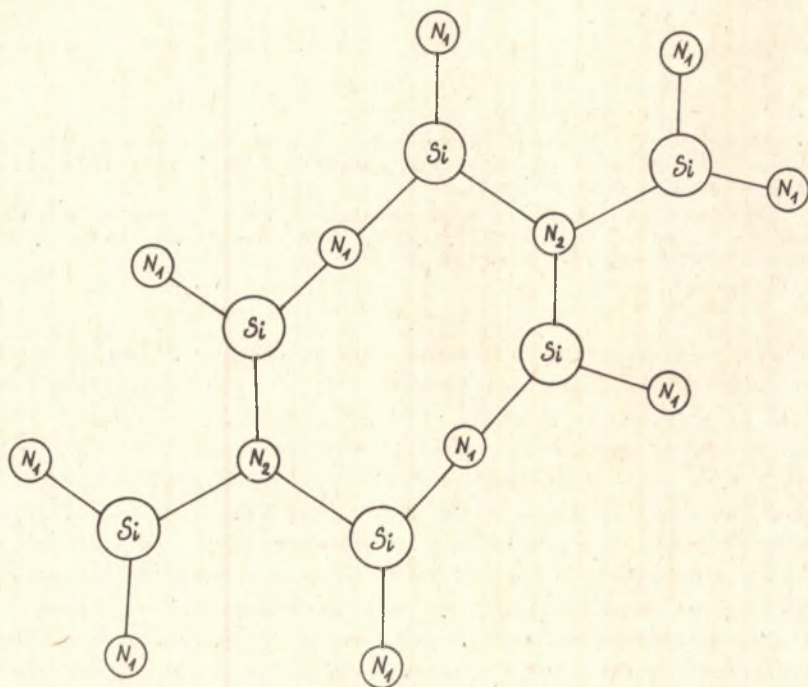
Badania własności fizycznych tych związków wymagają również poznania ich budowy elektronowej. Pomimo licznych badań i szeregu publikacji [1, 2, 3] budowa, w tym również  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nie jest jednoznacznie określona. Ogólnie ten typ azotków nazywa się azotkami kowalencyjnymi. Wiązania chemiczne azotku krzemu oparte są na połączeniu wzajemnych oddziaływań kowalencyjnych (homeopolarnych) i jonowych (heteropolarnych).

Pierwiastki wyjściowe mają konfigurację elektronów walencyjnych  $\text{Si} - 3s^2 3p^2$ ,  $\text{N} - 2s^2 2p^3$ . Wiązanie chemiczne związku tworzone jest z udziałem elektronów podpowłok "s" i "p" o najwyższej wartości głównej liczby kwantowej. W związku z tym niemożliwy jest opis każdego elektronu walencyjnego za pomocą funkcji falowej różnej od kombinacji funkcji falowych innych elektronów walencyjnych.

Elektrony walencyjne  $\text{Si}_3\text{N}_4$  znajdują się zatem nie w czystych stanach s i p, lecz w stanach mieszanych sp, które opisuje funkcja falowa, będąca liniową kombinacją funkcji falowych stanów s i p. Takie stany mieszane będą stanami hybrydowymi. W przypadku założenia całkowitego zwyrodnienia funkcji falowych hybrydowych  $sp^3$  (powstałe z jednego orbitalu 2s

i trzech orbitali 3p) powinno się brać pod uwagę równoważne rozłożenie elektronów wg czterech wiązań tetraedrycznych oraz czysto homeopolarny charakter oddziaływania międzycząsteczkowego. Przyczynę heteropolarną - pewien stopień polaryzacji wiązania kowalencyjnego - tłumaczy się natomiast znacznie mniejszą elektroujemnością krzemu (1,8) w stosunku do azotku (3,0) oraz ilością zaledwie 4 elektronów walencyjnych Si w stosunku do 5 elektronów walencyjnych azotu.

Istnieją dwie odmiany połączenia krzemu z azotem  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obydwie o strukturze heksagonalnej, różniące się sposobem zespolenia tetraedrów  $\text{SiN}_4$ .

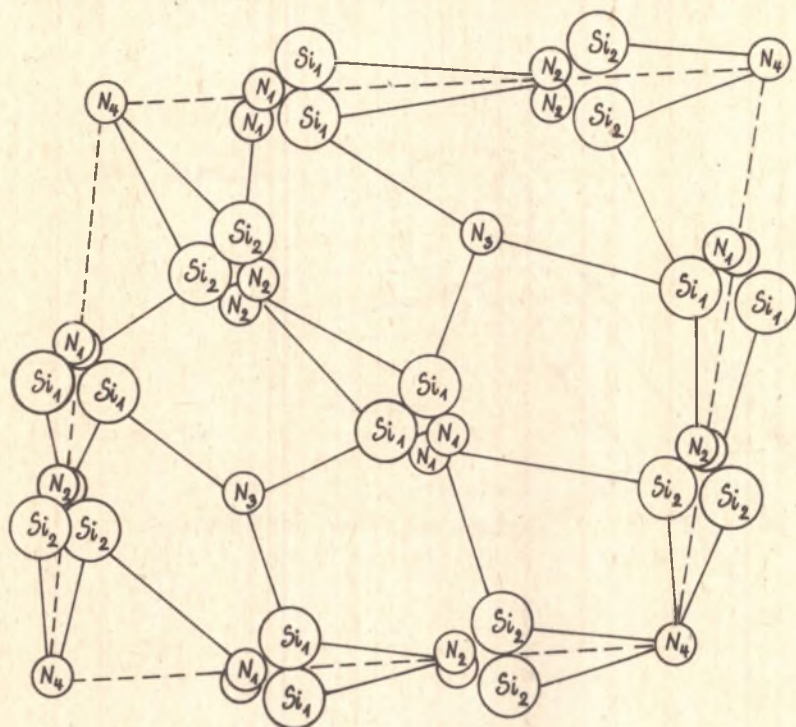


Rys. 1. Schemat komórki  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [9]

$N_1$  - atomy azotu,  $N_2$  - atomy azotu znajdujące się w centrum równobocznego trójkąta utworzonego przez atomy krzemu

Komórka elementarna  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zbudowana jest w ten sposób, że każdy atom krzemu znajduje się w centrum nieprawidłowego tetraedru z atomami azotu w narożach. Komórki  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  łączą się ze sobą przez atom azotu, który jest wspólny dla trzech tetraedrów - rys. 1. Natomiast  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  jest zbudowany przez ułożenie w stopy tetraedrów  $\text{SiN}_4$  - rys. 2.

Ponieważ  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  jest substancją dość reaktywną, w tym również do tlenu, w związku z tym zawiera ona zawsze pewną ilość  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  w postaci homogenicznej mieszaniny z  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . W związku z tym odmianie  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

Rys. 2. Schemat komórki  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [9]

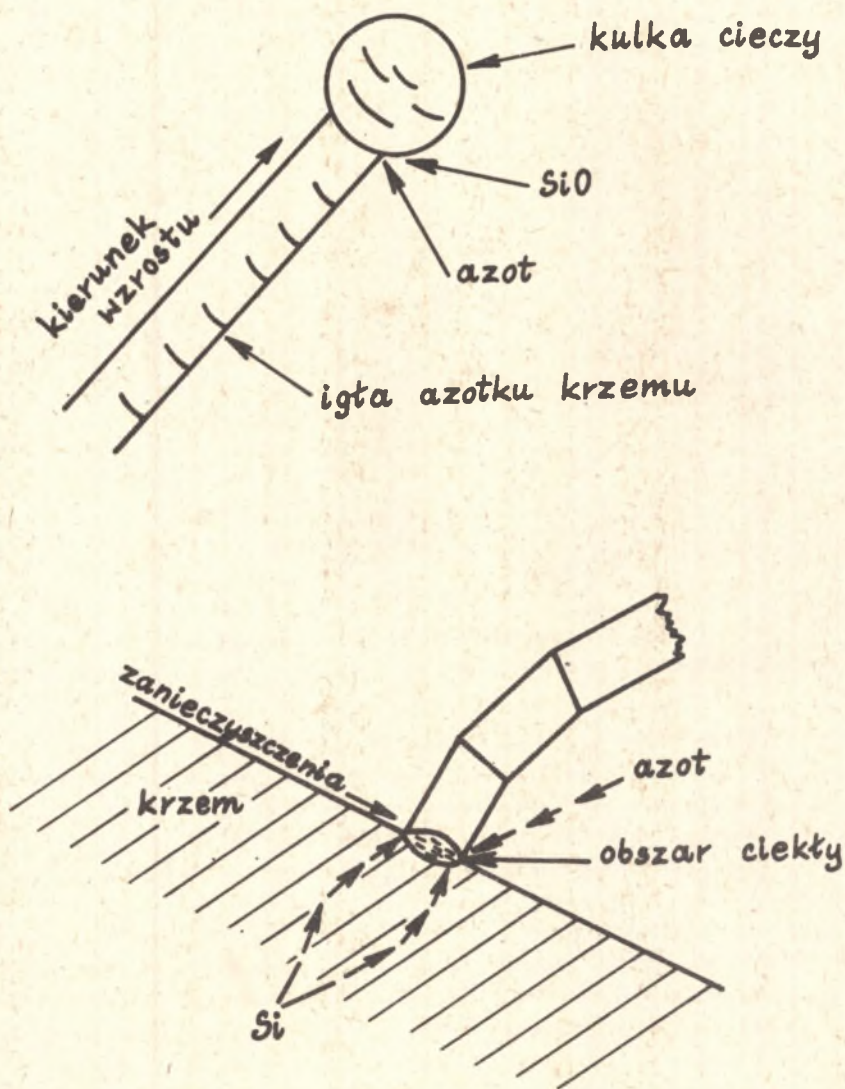
$N_1$ - $N_4$  - różne położenia atomów azotu,  $\text{Si}_1$ ,  $\text{Si}_2$  - różne położenia atomów krzemu

przypisuje się formalny wzór  $\text{Si}_3(\text{O},\text{N})_4$ , co oznacza, że część azotu zastąpiona jest atomami tlenu. Schemat komórki jest identyczny jak na rys. 2, z tym że w miejsce  $N_2$  należałoby podstawić tlen.

Z trzech znanych połączeń krzemu z azotem  $\text{SiN}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_3$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tylko ostatni znalazł praktyczne zastosowanie do produkcji azotkowych i węglisko-azotkowych spieków ceramicznych oraz do cermetali.

Na podstawie licznych eksperymentów [4, 5, 6, 7] stwierdzono, że gdy azotowanie proszku krzemu, zawierającego pewną zawartość żelaza, prowadzone jest w zakresie 1520-1670 K, przeważającą fazą jest odmiana alfa w postaci iglastej oraz ziarnistej. Cechą charakterystyczną jest to, że stosunek długości igły do jej średnicy jest większy od 25.

W rezultacie badań mikrostrukturalnych stwierdzono, że mechanizm tworzenia się ziarn oraz igieł fazy alfa przebiega w układzie para - ciecz - ciało stałe (g-c-s). Zakłada się, że głównym nośnikiem krzemu do miejsca reakcji jest gazowe  $\text{SiO}$ , natomiast obecność żelaza w azotowanym proszku krzemu może powodować powstawanie niskotopliwej fazy ciekłej typu  $\text{FeSi}_x$  [4, 7]. Ponieważ azot nie reaguje z ciekłym krzemem, reakcja tworzenia się



Rys. 3

a) Schemat mechanizmu tworzenia się oraz wzrostu igieł  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . b) Schemat wzrostu  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  o budowie iglastej z udziałem fazy ciekłej na powierzchni ziarna krzemu [7]

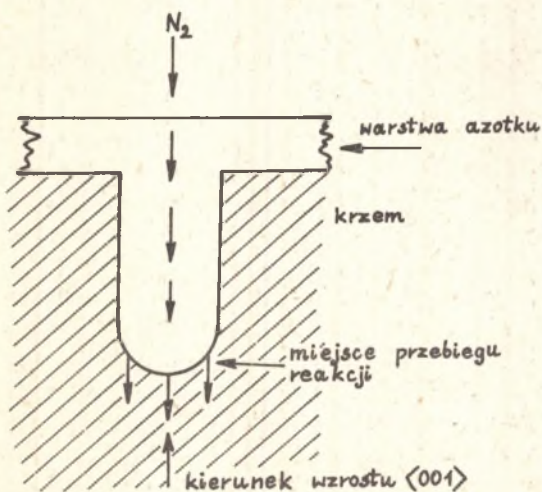
azotku krzemu przebiegać może jedynie na powierzchni rozdziału faza stała-ciecz (s-c).

Ogólny schemat mechanizmu tworzenia się oraz wzrostu  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  o budowie iglastej przedstawiono na rys. 3.

Fazę  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  o budowie ziarnistej można uzyskać poprzez zwiększenie szybkości grzania do ok. 300 K/h, a proces azotowania należy prowadzić w temperaturach 1620-1670 K [7], używając do azotowania bardzo drobnych i o dużej czystości proszków krzemu.

Rozpatrując mechanizm tworzenia fazy  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  zauważono, że odmiana ta początkowo powstaje na powierzchni ziarna krzemu drogą wzrostu igieł w kierunku jego centrum. W miarę przebiegu reakcji igły wydłużają się i zapełniają ziarno krzemu, aż wreszcie łącząc się wzajemnie ze sobą tworzą jedno duże przereagowane ziarno  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Budowa strukturalna  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  charakteryzuje się kanałami o średnicy 1,5 Å [4, 7], przebiegającymi zgodnie z kierunkiem osi "c" w prostokątnym układzie współrzędnych. Dzięki temu atomy azotu zbliżone średnicą do średnicy kanałów mogą łatwo dyfundować do powierzchni rozdziału faz azotek - krzem, gdzie zachodzi reakcja. Schematyczny przebieg wzrostu fazy beta przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schematyczny przebieg wzrostu fazy  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

W przypadku azotowania proszku krzemu o wysokiej czystości tworzenie się azotku krzemu można zadowalająco opisać modelem blokujących się kanałów, podanym przez Evansa [8], wyrażonym następującym równaniem:

$$1 - (\Delta M / \Delta M_f) = \exp(-k_a t)$$

gdzie:

$\Delta M$  - przyrost ciężaru próbki,

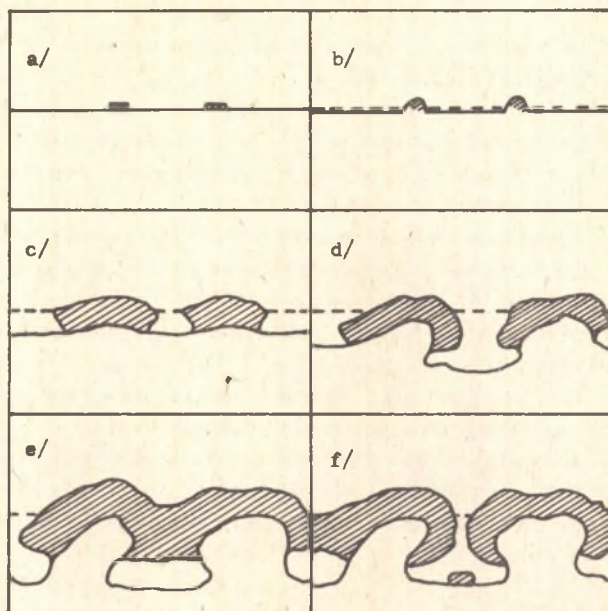
$\Delta M_f$  - końcowy przyrost ciężaru obliczony teoretycznie,

$k_a$  - stała szybkości reakcji,

$t$  - czas.

Rozpatrując mechanizm tworzenia się azotku krzemu zgodnie z przyjętym modelem zdysocjowane cząstki azotu ulegają chemisorpcji na powierzchni ziarna krzemu, tworząc zarodki azotku krzemu (rys. 5a).

Wraz ze wzrostem zarodków następuje zubożenie sąsiadującej powierzchni krzemu w azot. W związku z tym każdy zarodek jest otoczony strefą zubożo-



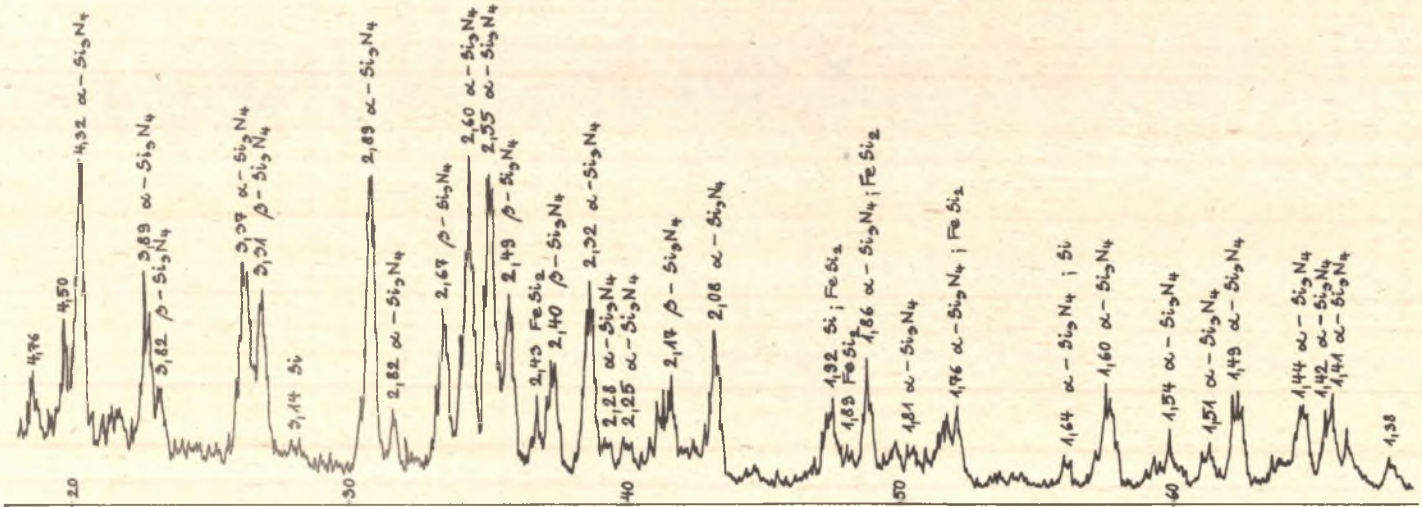
Rys. 5. Mechanizm tworzenia się azotku krzemu wg modelu blokujących się kanałów

ną (w której koncentracja azotu jest zbyt niska, aby mogły powstać inne zarodki), określającą przestrzeń międzypowierzchniową. Wielkość strefy zubożonej zależy od: równowagowej koncentracji azotu uległego chemisorpcji -  $C_0$ , szybkości dyfuzji powierzchniowej azotu do miejsca, gdzie zachodzi reakcja -  $D_s$  oraz od stałej szybkości chemisorpcji -  $R_c$ .

Azot do miejsca reakcji dostarczany jest drogą chemisorpcji i dyfuzji powierzchniowej, a krzem przez dyfuzję powierzchniową lub przez odparowanie i kondensację (rys. 5b). Koncentracja krzemu na powierzchni obniża się kosztem wzrostu fazy azotkowej (rys. 5c i d). W pierwszym etapie tworzenia się fazy azotkowej rozrost jej jest głównie pionowy w stosunku do powierzchni krzemu, stąd czynnikiem określającym szybkość tworzenia się jest dostarczenie zdysocjowanego azotu do miejsc reakcji i dyfuzja powierzchniowa.

W celu potwierdzenia słuszności założonych mechanizmów tworzenia się azotku krzemu w Instytucie Inżynierii Materiałowej wykonano serię prób azotując proszek krzemu metodą maksymalnego rozwinięcia powierzchni kontaktu faza stała-gaz.

Prowadząc badania azotowania technicznie czystego proszku krzemu, zawierającego 1,5-0,5% Fe, w zakresie temperatur 1520-1620 K stwierdzono, że przeważającą fazą otrzymanego azotku jest odmiana alfa w postaci igła-



Rys. 6. Dyfraktogram próbki azotowanej w temperaturze 1573 K przez 4 godziny

stej oraz ziarnistej, a mechanizm jej tworzenia przy zawartości Fe może przebiegać zgodnie z założonym modelem w układzie para-ciecz-ciało stałe.

Przeprowadzone badania dyfraktometryczne (rys. 6) wykazały obecność fazy  $\text{FeSi}_2$  o temperaturze topienia ok. 1470 K, która tworzy strefę graniczną ciało stałe-ciecz. Krzem jest przenoszony w fazie lotnej do kulistego zgrubienia, gdzie następuje jego kondensacja. Obserwowane w mikroskopie skaningowym kuliste zgrubienia na końcach iglastych ziarn fazy  $\alpha$  (rys. 7) są potwierdzeniem, że reakcja tworzenia się azotku krzemu przebiegać może jedynie na powierzchni rozdziału faz ciało stałe-ciecz.



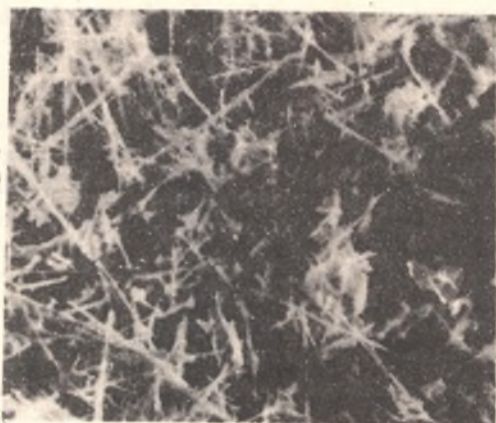
Rys. 7. Struktura fazy  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Azotowanie prowadzono w temp. 1573 K przez 4 godziny. Mikroskop skaningowy, pow. 3000 x

Szybkość wzrostu fazy azotkowej określona będzie w decydującej mierze poprzez ilość dostarczonego zdysocjowanego azotu do miejsca reakcji oraz dyfuzją powierzchniową.

Obserwowana na rys. 8 drobnoziarnista struktura fazy  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  przy zawartości żelaza 0,5% powstała najprawdopodobniej na skutek zmniejszenia się przeciętnej odległości między zarodkami oraz jej pionowym w stosunku do powierzchni krzemu rozrostem, będącym wynikiem obniżenia się koncentracji krzemu, co potwierdziłoby słuszność tworzenia się azotku krzemu według założonego modelu blokujących się kanałów.

Reasumując należy stwierdzić, że przeprowadzone badania tworzenia się azotku krzemu potwierdziły słuszność przyjętych modeli oraz pozwalają na ściślejsze wyznaczenie parametrów prowadzenia procesu.





Rys. 8. Struktura fazy  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Azotowanie prowadzono w temperaturze 1573 K przez 4 godziny. Mikroskop skaningowy, pow. 100 x

#### LITERATURA

- [1] ALESZIN W.G.: Rascziot emissionnykh rentgenowskikh spektrov kristalla nitrida bora kubiczeskoj modifikacii. Awtoref. kand. dis., K., 1969.
- [2] ZURAKOWSKIJ E.A.: Elektronnaja struktura tugoplawkich sojedinienij. Izdat. "Naukowa Dumka", K., 1976.
- [3] HERMAN F., KORTUM R.L., KUGLIN C.D.: Intern. J. Quantum Chem., 1967, 15, 533.
- [4] MESSIER D.R., WONG P.: J. Amer. Ceram. Soc., 1973, 56, 480.
- [5] DALGLEISH B.J., PRATT P.L.: Proc. Brit. Ceram. Soc., 1973, 22, 323.
- [6] GUTHRIE R.B., RILEY F.L.: Proc. Brit. Ceram. Soc., 1973, 22, s. 275.
- [7] JENNINGS H.M., RICHMAN M.H.: J. Mater. Sci., 1976, 11, 2087.
- [8] ATKINSON A., MOULSON A.J., ROBERTS E.W.: J. Amer. Ceram. Soc., 1976, 59, 285.
- [9] SAMSONOW G.W.: Chimija i fizika nitridow, K., 1968.

СТРУКТУРА НИТРИДА КРЕМНИЯ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  И МЕХАНИЗМ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

## Р е з ю м е

Статья содержит актуальные вопросы, касающиеся образования моделей отдельных структурных компонентов нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Проведённые исследования получения нитрида кремния методом максимального развития поверхности компакта твёрдая фаза - газ, полностью подтвердили правильность принятых моделей.

STRUCTURE OF SILICON NITRIDE  $\text{Si}_3\text{N}_4$  AND ITS FORMATION MECHANISM

## S u m m a r y

The current knowledge of the problem of the formation models for the separate microconstituents of silicon nitride  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has been presented in this paper.

Experimental investigations for the fabrication of silicon nitride by the method of maximum development of the contact surface solid phase - gas, completely confirmed the validity of the assumed models.