

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

УДК 621.01(06)

*П. А. ВИТЯЗЬ, Е. С. ГОЛУБЦОВА, Л. И. ГРЕЧИХИН*

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ  
НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ. II.  
ДВУХЧАСТИЧНАЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ  
ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ**

*Белорусский национальный технический университет*

*(Поступила в редакцию 19.12. 2003)*

Общее описание двухчастичной квантово-механической модели рассмотрено в первой части настоящей статьи [1]. С позиций этой модели рассмотрим, каким образом происходит образование сложных молекул.

**Образование молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$**  осуществляется следующим образом (рис. 1). Вначале образуются три радикала  $\text{SiN}$  из трех атомов кремния и двух молекул азота. Если это происходит на монокристаллическом кремнии, то энергия расходуется на разрыв связей между атомами кремния и на диссоциацию молекул азота. В результате затрачивается энергия 29,3 эВ. Затем три молекулы радикала  $\text{SiN}$  взаимодействуют с атомом азота и между собой. Первоначально получается, что электрические диполи молекул  $\text{SiN}$  расположены навстречу друг другу. Диполь-дипольное взаимодействие в этом случае является положительным и приводит к разрушению этих молекул. Однако от разрушения их удерживает возникающая ковалентная связь между молекулами  $\text{SiN}$  и ковалентная связь этих молекул с атомом азота. Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами  $\text{SiN}$  составляет 0,878 эВ, а ковалентная связь с двумя другими молекулами — 0,544 эВ. Ковалентная связь атома азота с одной молекулой  $\text{SiN}$  составляет 0,483 эВ. Потенциальная яма, в которой находится образовавшаяся молекула  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , составляет 0,149 эВ. Это и есть  $\alpha$ -состояние молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При температуре 1728 К  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  начинает эффективно распадаться и происходит переход молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в  $\beta$ -состояние с энергией бинарной связи частиц 1,905 эВ, что соответствует теплоте образования данной молекулы 6,67 эВ/атом (154 ккал/моль). Экспериментальное значение температуры, при которой происходит такой фазовый переход, составляет 1723 К [2]. Достаточно хорошее совпадение расчетной температуры фазового перехода с экспериментальным значением свидетельствует о правильно выбранной модели расчета энергий связи при образовании сложных молекул.

Эффективную энергию ионизации системы  $3\text{SiN} + \text{N} \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  можно оценить по формуле:

$$\Theta_{i,\text{эф}} = P_{\text{SiN}}\Theta_{\text{SiN}} + P_{\text{N}}\Theta_{\text{N}},^*$$
 (1)

где  $P_{\text{SiN}} = 3\tau_{\text{SiN}} / (3\tau_{\text{SiN}} + \tau_{\text{N}})$  и  $P_{\text{N}} = \tau_{\text{N}} / (3\tau_{\text{SiN}} + \tau_{\text{N}})$ , а  $\Theta_{\text{SiN}}$  и  $\Theta_{\text{N}}$  соответственно энергия ионизации радикала  $\text{SiN}$  и атома азота. Время пребывания валентного электрона вблизи радикала  $\text{SiN}$  составляет  $2,1 \cdot 10^{-15}$  с, а вблизи атома азота —  $0,803 \cdot 10^{-15}$  с. В результате по формуле (1) для энергии ионизации молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеем  $\Theta_{i,\text{эф}} = 10,7$  эВ.

Схематично образование молекул  $\text{Si}_3\text{N}_4$  показано на рис. 1, а, б, в. В  $\alpha$ -модификации три атома кремния и четыре атома азота образуют строго симметричную структуру (рис. 1, б), при образовании  $\beta$ -состояния молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  происходит смещение атома азота относитель-

\* Такое определение справедливо для разнородных взаимодействующих частиц, когда интеграл перекрытия составляет незначительную величину и можно пренебречь временем пребывания двух валентных электронов вблизи одной и другой частиц.

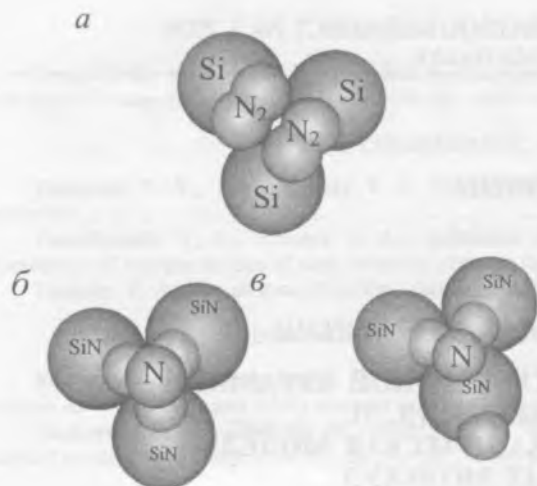


Рис. 1. Образование молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : а — исходные три атома кремния и две молекулы азота; б — модификация  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; в — модификация  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

определяется путем взаимодействия нейтральной частицы с нейтральной молекулой со встроенным электрическим моментом. Такой вариант взаимодействия был рассмотрен Коулсоном [3], который предложил сравнительно простую методику. Результирующая волновая функция, учитывающая наличие ковалентной и ионной связей, представляются суперпозицией волновых функций вида

$$\Psi = \Psi_{\text{ков}} + \lambda \Psi_{\text{ион}}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — постоянная, значение которой характеризует асимметрию зарядового распределения, т. е. полярный характер связи. Для одинаковых частиц электронное облако, образованное общей парой электронов, распределяется в пространстве симметрично относительно положительных центров обеих частиц. В этом случае  $\lambda = 0$ , а для разных частиц общее электронное облако смещено в сторону одной из частиц. В результате возникает асимметрия в распределении зарядов и  $\lambda \neq 0$ . Происходит деформация электронного облака взаимодействующих частиц. Доля ионной связи выражается через значение постоянной  $\lambda$  в определении результирующей волновой функции (2) следующим образом [3]:

$$\Theta = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2}. \quad (3)$$

Величина  $\lambda$  связана со встроенным электрическим моментом силового центра  $p_s$  уравнением:

$$p_s = eR_{a,b} \frac{\lambda^2 + 2\lambda S / (2 + 2S)^{1/2}}{1 + \lambda^2 + 4\lambda S / (2 + 2S)^{1/2}}. \quad (4)$$

Решив квадратное уравнение (4), получим значение  $\lambda$ . Тогда при бинарном взаимодействии дипольной молекулы с атомной системой энергию ионной связи определяют по формуле:

$$E_{\text{ион}} = \Theta \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{a,b}}. \quad (5)$$

В соответствии с формулой (1) доля ионной связи для системы частиц  $\text{Si-MoSi}$  имеет значение 4,22 эВ, а результирующая энергия связи такой системы взаимодействующих частиц составляет 4,406 эВ. Это есть по существу энергия разрыва связи  $\text{MoSi-Si}$ . Энергия ионизации радикала  $\text{MoSi}$  составляет 7,663 эВ, а результирующая энергия ионизации молекулы  $\text{MoSi}_2$  — 7,833 эВ.

**Образование молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  обусловлено взаимодействием атома кислорода с двумя радикалами  $\text{AlO}$ . Результирующая энергия связи частиц в молекуле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяется диполь-дипольным взаимодействием и ковалентной связью между радикалами  $\text{AlO}$  и взаимодействии-

но своего центрального положения в  $\alpha$ -состоянии. Вследствие этого первоначально образовавшаяся симметричная тетрагональная структура  $\alpha$ -состояния переходит в деформированную тетрагональную структуру  $\beta$ -состояния (рис. 1, в). Включение диполь-дипольного взаимодействия заметно увеличивает плотность конденсированного  $\beta$ -состояния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , тетрагональная структура деформируется, как это показано на рис. 1, в. Рассмотренная общая схема образования молекулы нитрида Кремния остается такой же и для других многоатомных молекул.

**Образование молекулы  $\text{MoSi}_2$**  проходит только две стадии. Вначале образуется радикал  $\text{MoSi}$  с результирующей энергией связи 3,4 эВ и дипольным электрическим моментом 8,81 Д, а затем атом кремния взаимодействует с радикалом  $\text{MoSi}$  ковалентной связью и долей ионной связи. Ковалентная связь составляет 0,186 эВ. Доля ионной связи

ем атома кислорода с двумя радикалами AlO ковалентной и долей ионной связями. С учетом данных таблицы энергия диполь-дипольного взаимодействия между радикалами AlO будет наибольшей, когда электрические диполи этих молекул расположатся последовательно друг за другом. При таком расположении молекул AlO их энергия диполь-дипольного взаимодействия равна 0,878 эВ, а ковалентная связь составляет 0,270 эВ. Атом кислорода с двумя молекулами AlO обладает ковалентной связью 0,279 эВ и долей ионной связи 5,70 эВ. Следовательно, результирующая энергия образования молекулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет примерно 7,12 эВ, а энергия разрыва связи атома кислорода с двумя молекулами AlO (2AlO—O) — 5,97 эВ. Для изолированной молекулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дипольный электрический момент составляет 11,62 Д. Энергия ионизации определяется аналогично методике, которая использовалась при определении энергии ионизации нитрида кремния (формула (1)). Только в этом случае атом кислорода взаимодействует не с тремя, а с двумя радикалами AlO. Результат расчета дает 9,513 эВ. Примерная структура молекулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведена на рис. 2. Такое расположение атомов в молекуле Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлено минимумом потенциальной энергии взаимодействия атомарных структур в указанной молекуле, что и определяет большое значение дипольного электрического момента для молекул глинозема.

Основные параметры бинарной связи исходных атомных частиц при формировании двухатомных молекул и результирующей энергии связи одной частицы

Парамтр	SiN		MoSi		AlO		YO	
	Si	N	Mo	Si	Al	O	Y	O
$\Delta E$ , эВ	1,97	515	0,64	0,48	1,34	2,85	0,82	2,63
$\Theta$ , %	60/30	60/30	50,3/0	50,3/0	55,8/63	558/63	63,8/73	63,8/73
$E_{\text{ков}}$ , эВ	5,48	5,48	1,537	1,537	4,558	4,558	4,46	4,46
$E_{\text{ион}}$ , эВ	5,44	5,44	2,854	2,854	4,974	4,974	5,14	5,14
$E_{\text{рез}}$ , эВ	5,46/4,5	5,46/4,5	2,24	2,24	4,77/5,1	4,77/5,1	4,80	4,80
$p$ , Д	5,44	5,44	8,65	8,65	5,81	5,81	6,87	6,87
Потенциал ионизации, В	9,95	9,95	7,66	7,66	8,5/9,5	8,5/9,5	7,8	7,8

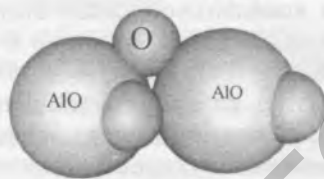


Рис. 2. Примерное строение молекулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Образование молекулы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** осуществляется по такой же схеме, как для молекулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Диполь-дипольное взаимодействие молекул YO—YO составляет 0,626 эВ, а ковалентная связь между ними — 0,064 эВ: результат — 0,690 эВ. Атом кислорода с молекулами YO взаимодействует с энергией ковалентной связи 0,170 эВ, а доля ионной связи составляет 4,800 эВ: результат — 4,970 эВ. Полученное значение энергии является энергией разрыва связи атома кислорода с двумя молекулами YO, т. е. энергией диссоциации. Энергия образования молекулы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,660 эВ. Результирующий дипольный электрический момент 13,74 Д. Энергия ионизации 8,582 эВ. Строение молекулы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> такое же, как и для молекул глинозема.

Экспериментально установлено, что для ультрадисперсных порошков характерно образование кластеров-агломератов [1]. Возникающие взаимодействия между исходными молекулами данного вещества формируют кластерные образования в керамических материалах. Рассмотрим механизм образования кластеров на некоторых конкретных примерах.

**Образование кластеров чистых молекулярных веществ.** Многоатомные молекулы в конденсированном состоянии, взаимодействуя друг с другом, формируются в кластерные образования. Если исходные молекулы обладают большим дипольным электрическим моментом, то энергия связи между ними определяется обменным взаимодействием валентных электронов и диполь-дипольным взаимодействием. Произведем соответствующий расчет образования кластерных структур для ряда молекул, которые используются при создании керамики на основе нитрида кремния. Представляет интерес рассмотреть кластерные образования следующих многоатомных молекул: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MoSi<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Энергия межмолекулярного взаимодействия в кластере из молекул Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.** В конденсированном состоянии нитрид кремния повторяет тетрагональную пирамиду, форма которой такая же, как у молекулы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На рис. 3 схематично показано, как формируется основной

кластер в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Точки и крестики определяют направление дипольных электрических моментов внутри молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Каждая молекула  $\text{Si}_3\text{N}_4$  окружена 5 ближайшими молекулами (три молекулы в горизонтальной и две молекулы в вертикальной плоскостях). Следовательно, основной кластер содержит 6 молекул.  $\alpha$ -Модификация нейтральна и поэтому взаимодействие между молекулами в основном кластере определяется только ковалентной связью. Расстояние между центрами молекул составляет  $R = 2r_{\text{Si}}$ , а энергия ионизации 10,7 эВ. В соответствии с этими данными результирующая энергия связи частиц в основном кластере имеет значение для  $\alpha$ -модификации 0,375 эВ с энергией бинарного взаимодействия 0,075 эВ. В  $\beta$ -модификации следует учитывать взаимодействие диполей. Взаимодействие молекул  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в горизонтальной плоскости определяется диполь-дипольной и ковалентной связями. Их значения бинарного взаимодействия соответственно равны 0,924 и  $1,95 \cdot 10^{-5}$  эВ. В вертикальном направлении данные величины имеют значения 1,398 и 0,0136 эВ. В соответствии с этими данными энергия связи, приходящаяся на одну частицу основного кластера, составляет 2,773 эВ.

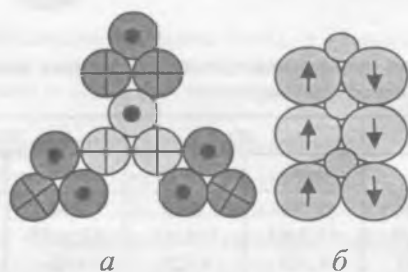


Рис. 3. Вид основного кластера в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях

**Энергия взаимодействия в кластере из молекул  $\text{MoSi}_2$ .** Так как молекула  $\text{MoSi}_2$  обладает большим дипольным электрическим моментом, то основной кластер из этих молекул представляет собой ионный кристалл простой кубической структуры. Схематично общий вид основного кластера  $\text{MoSi}_2$  показан на рис. 4. Энергия ковалентной связи бинарного взаимодействия составляет 0,0123 эВ, а диполь-дипольное бинарное взаимодействие в горизонтальной плоскости обладает энергией 0,520 эВ и в вертикальной плоскости — 1,164 эВ. Результирующая энергия связи, приходящаяся на одну молекулу, равна 0,64 эВ. Размер основного кластера молекул  $\text{MoSi}_2$  равен трем диаметрам этих молекул, примерно 1,3 нм, что соответствует величине наночастицы с достаточно большой межмолекулярной энергией связи.



Рис. 4. Общий вид основного кластера  $\text{MoSi}_2$

**Энергия взаимодействия в кластере из молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Из условия минимума потенциальной энергии бинарного взаимодействия следует, что основной кластер из молекул глинозема также обладает простой структурой типа ионного кристалла. Энергия ковалентной связи в такой структуре 0,242 эВ, а диполь-дипольное взаимодействие в горизонтальной плоскости 1,756 эВ и в вертикальной плоскости 3,512 эВ. Энергия связи, приходящаяся на одну молекулу в основном кластере из молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеет значение 7,75 эВ. Размер основного кластера примерно 1,09 нм, что соизмеримо с величиной наночастицы, которая является крупной молекулярной структурой.

**Энергия взаимодействия в кластере из молекул  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .** Структура основного кластера из молекул  $\text{Y}_2\text{O}_3$  такая же, как для молекул глинозема. Энергия ковалентной связи 0,055 эВ, а диполь-дипольное взаимодействие в горизонтальной плоскости обладает энергией 1,252 эВ, а в вертикальной плоскости — 2,505 эВ. В результате на одну частицу основного кластера, состоящего из молекул  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , приходится 1,478 эВ. Размер основного кластера примерно 1,365 нм. В результате возникает крупная молекулярная структура.

**Образование кластерных решеточных структур.** Для конденсированного состояния результирующий потенциал взаимодействия частиц вещества друг с другом представляется в виде

$$E_{\text{св.рез}} = \begin{cases} -\frac{2E_{\text{св}}R_0^6}{r^6} + \frac{E_{\text{св}}R_0^{12}}{r^{12}} & \text{при } r \leq R_0; \\ \sum_{i=1}^3 N_i \kappa_i^2 \left[ \sum_{k=0}^3 \sum_{l=0}^3 Z_{a,k}^* Z_{b,l}^* \int_{(a)} \int_{(b)} \rho_{e,a}(\epsilon_k) \rho_{e,l}(\epsilon_l) \left( \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right) d\epsilon_k d\epsilon_l + \right. \\ \left. \frac{\Theta_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{p_i^2 (\alpha_i N_i)}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right] & \text{при } r > R. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь суммирование производится в общем случае по ближайшим трем координационным сферам. Таким потенциалом взаимодействия воспользуемся для определения решеточной структуры. Наиболее сложная кластерная решеточная структура реализуется для нитрида кремния. Общий вид такой решеточной структуры в горизонтальной плоскости приведен на рис. 5. Над этой структурой и под ней расположены слои с таким же расположением электрических диполей. Между основными кластерами расположены столбообразные межкластерные пустоты, образующие пористую структуру. Минимальный размер пустоты соответствует диаметру молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0,67 нм). Энергия связи определяется только диполь-дипольным взаимодействием. В горизонтальной плоскости (рис. 5) энергия бинарной связи основных кластеров соответствует 1,4 эВ. Результирующая энергия связи равна 3,2 эВ. В вертикальном направлении электрические диполи обладают потенциальной энергией 0,461 эВ. В итоге результирующая энергия связи равна 5,532 эВ. Получается, что по своим энергетическим характеристикам нитрид кремния  $\beta$ -модификации не уступает металлам.

Кластерная решеточная структура молекул  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  представляет собой простую кубическую структуру ионного кристалла. Результирующая энергия связи кластерной решеточной структуры молекул  $\text{MoSi}_2$  с учетом «расталкивания» со второй координационной сферой равна 1,136 эВ. Аналогично для молекулярных структур  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  соответственно имеем 1,344 и 0,611 эВ. Кластерная решеточная структура молекул  $\text{MoSi}_2$  эффективно должна распаться при температуре 1923 °С, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  соответственно при температурах 2325 и 908 °С. Простая кубическая структура, свойственная для ионных кристаллов, также является довольно рыхлой. Каждый кластер окружен четырьмя столбообразными пустотами, размеры которых в диаметре составляют  $(\sqrt{2} - 1)d_{\text{кл}}$ . Здесь  $d_{\text{кл}}$  — диаметр основного кластера.

Так как кластерная решеточная структура нитрида кремния представляет собой довольно рыхлую систему, то она обладает слабыми механическими свойствами. При внешних механических нагрузках возникают винтовые сдвиговые деформации, которые в конечном итоге могут вызвать параллельное расположение электрических дипольных моментов. Последнее приведет к взрывному механизму распада такой решеточной структуры. Чтобы этого не происходило, необходимо межкластерные пустоты чем-то заполнить. Исходя из вида кластерной решеточной структуры нитрида кремния (рис. 5), наполнители должны обладать большим дипольным электрическим моментом и иметь размер основного кластера, соизмеримый с диаметром столбообразной межкластерной пустоты нитрида кремния. Возникающая дополнительная диполь-дипольная связь в определенном месте столбообразной пустоты упрочняет кластерную решеточную структуру нитрида кремния и вследствие этого существенным образом уменьшает винтовые сдвиговые деформации при внешнем нагружении.

**Энергия связи разнородных кластеров при заполнении столбообразных пустот.** В процессе формирования кластерной решеточной структуры образуются пустоты разных размеров. На рис. 6 показан фрагмент малых и больших столбообразных пустот с их плотным заполнением. Малые пустоты могут заполняться только отдельными молекулами, а большие пустоты — отдельными кластерами. Наиболее слабо связаны основные кластеры в решеточной кластерной структуре  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Они заполняют возникающие большие пустоты в решеточной струк-

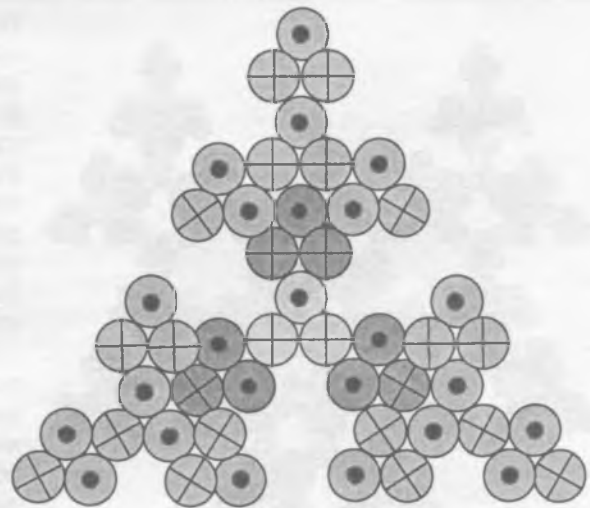


Рис. 5. Общий вид кластерной решеточной структуры нитрида кремния



туре нитрида кремния и образуют плотную упаковку. По своим размерам основные кластеры  $\text{MoSi}_2$  также способны практически полностью заполнять столбообразные пустоты нитрида кремния больших размеров.

Однако этого не происходит в силу того, что данные молекулы, обладая сравнительно меньшим дипольным моментом, будут из больших пустот просто выдавливаться кластерами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в основном кластерами  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , так как они обладают наибольшим электрическим моментом. Кластерная решеточная структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разрушается при сравнительно высоких температурах. Поэтому крупные частицы глинозема могут заполнять только такие пустоты, которые возникают вследствие наличия дефектов в общей кластерной структуре нитрида кремния. Поэтому в массовом составе исходных продуктов нитридной керамики используется только 1,5% глинозема. Кластерная решеточная структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заметно распадается при достаточно высоких температурах и может заполнять своими основными кластерами большие столбообразные пустоты в нитриде кремния. Исследования, описанные в работе [5], подтверждают этот вывод следующими данными. Растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре 1750 °C составляет 67 мол.%, а при температуре 1850 °C — 78 мол.%. Полученные значения растворимости хорошо коррелируют с температурой эффективного распада кластерной решеточной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая составляет 2325 °C.

Исходя из общей кластерной решеточной структуры нитрида кремния (рис. 5), получаем, что для полного заполнения возникающих столбообразных пустот большого размера необходимо в исходный состав нитридной керамики вводить 5,45 мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Экспериментально подобрано, что  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в общем массовом составе нитридной керамики должен составлять примерно 5% [2]. Теоретический расчет массового состава  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в нитридной керамике отличается от экспериментально подобранного на 0,45%. Это свидетельствует о том, что кластерная решеточная структура нитрида кремния, изображенная на рис. 6, является реальной.

Из структуры основного кластера  $\text{MoSi}_2$  (рис. 6) следует, что  $\text{MoSi}_2$  будет заполнять малые межкластерные столбообразные пустоты молекулами с последовательным расположением дипольных электрических моментов. Молекулы с антипараллельным расположением дипольных электрических моментов в кластере вследствие сдвиговой деформации будут формировать новое последовательное расположение дипольных электрических моментов и заполнять рядом стоящие столбообразные пустоты малого размера с противоположным расположением электрических диполей. Таким образом, на каждую столбообразную структуру, заполненную  $\text{MoSi}_2$ , с определенным направлением дипольного электрического момента, приходится две столбообразные пустоты, которые заполнены с противоположным расположением электрических диполей.

Взаимодействие электрических диполей  $\text{MoSi}_2$  малых столбообразных пустот дополнительно упрочняет кластерную решеточную структуру нитрида кремния. Дополнительная энергия сцепления атомов в кластерной решеточной структуре нитрида кремния составляет примерно 0,088 эВ на каждый основной кластер. В этом случае результирующая энергия связи молекул в основном кластере нитрида кремния имеет значение приблизительно 2,86 эВ.

Каждый основной кластер решеточной структуры нитрида кремния окружен тремя малыми столбообразными пустотами. Если рассматривать плотную упаковку решеточной струк-

туры нитрида кремния несжимаемыми сферическими частицами  $\text{MoSi}_2$ , то с учетом разных размеров и соответственно масс молекул  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  необходимо в массовом составе примерно 70%  $\text{MoSi}_2$ . При этом нет необходимости создавать высокую температуру. Чтобы происходило полное заполнение малых столбообразных пустот молекулами  $\text{MoSi}_2$ , необходимо использовать последовательно сравнительно слабые тепловые удары, которые выполняют роль колеблющегося «сита».

При сравнительно высоких температурах происходит каталитический распад молекул  $\text{MoSi}_2$  на  $\text{MoSi}$  и  $\text{Si}$ . Атом  $\text{Si}$ , взаимодействуя с молекулой  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , приводит к ее распаду, и в результате образуются четыре дипольные молекулы  $\text{SiN}$  и одна дипольная молекула  $\text{MoSi}$ , которые формируют новое состояние в виде ионного кристалла, а это типичный диэлектрик.

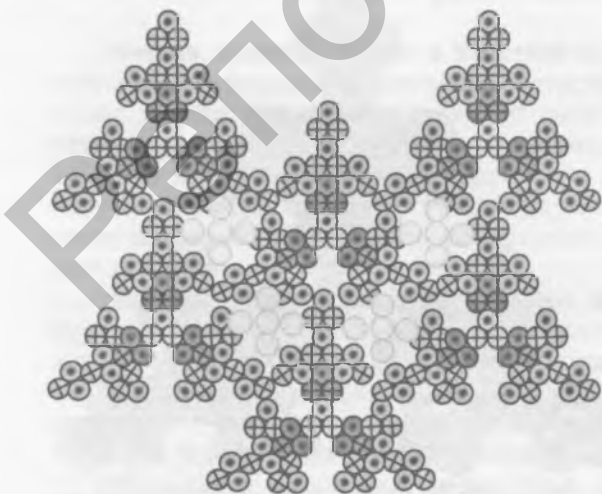


Рис. 6. Фрагмент общего вида кластерной решеточной структуры нитрида кремния

## Литература

1. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Гречихин Л. И. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2004. № 2. С. 5—10.
2. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Каледин Б. А., Ритцхаупт - Кляйssl X.-Й. Структура и свойства конструкционной керамики на основе сиалонов. Мн, 2002.
3. Коулсон Ч. Валентность. М., 1965.
4. Гречихин Л. И., Иващенко С. А. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2002. № 4. С. 11—17.
5. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М., 1984.

*P. A. VITYAS, E. S. GOLUBTSOVA, L. I. GRETCHIKHIN*

### THE FORMATION MECHANISM OF NANOSTRUCTURE CERAMICS BASED ON SILICON NITRIDE. II. TWO-PARTIAL QUANTUM-MECHANICAL MODEL OF COMPLEX MOLECULES FORMATION

#### Summary

Ceramics on the base of silicon nitride with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ —60 mas.%  $\text{MoSi}_2$ —5 mas.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ —1,5 mas.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composition is defined as a complex star-shaped cluster lattice structure with post-shaped cavities of two different sizes. The cavities with superior size are packed with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  clusters, and the small-sized cavities are packed with  $\text{MoSi}_2$  molecules at maximum solubility 5,45 and 70 mas.% respectively. The binding energy of the cluster particles averages ~3,2 and 5,5 eV in mutually perpendicular directions in the aforesaid ceramics, that it is not second to binding energy of clusters in metal structural materials. The conducted experiments confirmed the rightness of the designed model for the nitrogen ceramics formation the cavities of that are packed with  $\text{MoSi}_2$  molecules and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  one as basic clusters. The nanotechnology for the manufacturing of such ceramics has been developed on the base of conducted theoretical and experimental research on nitride ceramics nanostructure formation.