

**П. С. Соколов, В. А. Муханов, Т. Шово,  
В. Л. Соложенко** (г. Париж)

### **О плавлении карбида кремния под давлением**

*Изучено плавление карбида кремния при давлениях 5–8 ГПа и температурах до 3300 К и установлено, что SiC плавится конгруэнтно, а кривая его плавления имеет отрицательный наклон  $-44 \pm 4$  К/ГПа.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, плавление, высокое давление, система Si–C.

Карбид кремния SiC является единственным соединением в бинарной системе кремний–углерод [1]. При давлениях, близких к атмосферному (3,5 МПа), температура инконгруэнтного плавления SiC может быть оценена величиной  $3100 \pm 40$  К [1, 2], тогда как данные о его плавлении при высоких давлениях [3–7] весьма ограничены и крайне противоречивы (рис. 1), что не позволяет сделать заключения ни о характере плавления (конгруэнтный, инконгруэнтный), ни о наклоне кривой плавления. В настоящей работе изучена барическая зависимость температуры плавления монокристаллов карбида кремния в диапазоне давлений 5–8 ГПа как в закалочных экспериментах, так и *in situ*.

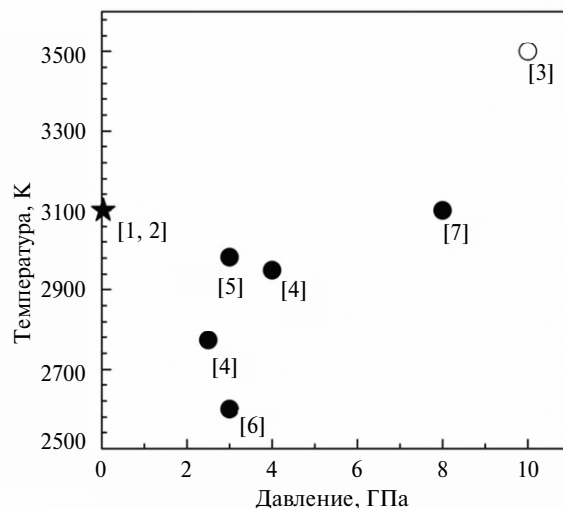


Рис. 1. Температура плавления SiC по литературным данным [1–7]: черные символы – инконгруэнтное плавление, светлый – конгруэнтное; оценки погрешностей определения температуры плавления в работах [3–7] отсутствуют.

Эксперименты проводили в специально созданной высокотемпературной (до 3500 К) ячейке [8] аппарата высокого давления типа “тороид”. Детали калибровки ячейки по температуре и давлению описаны ранее [8]. Дополни-

тельно к калибровкам по температурам плавления Si, NaCl, CsCl, Pt, Rh, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тройной эвтектике Ni–Mn–C была проведена калибровка по температуре плавления молибдена (2950(100) К при 7,7 ГПа [9]).

В экспериментах использовали как крупные (2–3 мм), так и мелкие (150–300 мкм) монокристаллы  $\alpha$ -SiC (политип 2H,  $a = 3,081 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,039 \text{ \AA}$ ) и  $\beta$ -SiC (политип 3C,  $a = 4,357 \text{ \AA}$ ), полученные взаимодействием оксида кремния с сажей при 2800 К в атмосфере аргона и последующим отжигом на воздухе при 1300 К.

Изучение плавления SiC в диапазоне давлений 5–8 ГПа проводили методом закалки; длительность изотермической выдержки при заданном давлении была 60–90 с; скорость охлаждения на начальном этапе после отключения тока нагрева составляла  $\sim 300 \text{ К/с}$ . Каких-либо признаков химического взаимодействия между SiC и капсулой из нитрида бора не наблюдали во всем изученном диапазоне давлений и температур. Факт плавления крупных монокристаллов фиксировали по изменению их формы и микроструктуры. В случае мелких кристаллов появление жидкой фазы в системе фиксировали как по образованию после закалки прочного монолитного образца с явно выраженной ламинарной структурой (образцы, не достигшие температуры плавления, оставались хрупкими спеками относительно крупных кристаллов), так и *in situ* по скачку электросопротивления ячейки, обусловленному изменением типа проводимости с полупроводникового для твердого SiC на металлический у расплава [3, 4, 10]. Во втором случае капсулы из нитрида бора не использовали, и образец находился в непосредственном контакте с графитовым нагревателем.

Полученные результаты представлены на рис. 2. В пределах погрешности эксперимента различий в температурах плавления  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC не наблюдали. Параметры решетки образцов карбида кремния, закаленных от различных давлений и температур, очень близки, и на всех дифрактограммах отсутствуют линии кремния и углерода, что позволяет сделать однозначное заключение

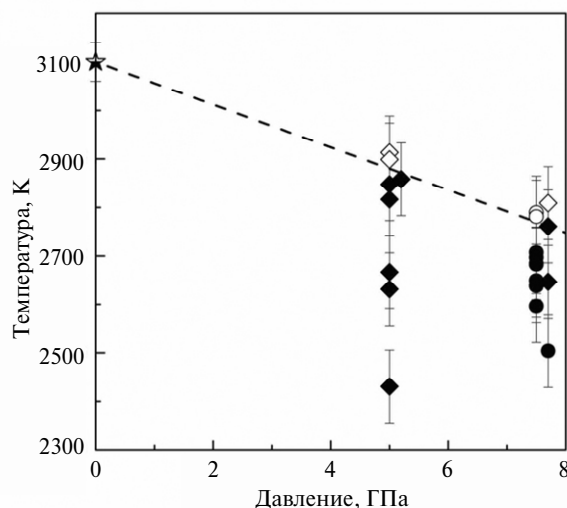


Рис. 2. Барическая зависимость температуры плавления SiC: звездочка — температура плавления при атмосферном давлении ( $3100 \pm 40 \text{ К}$  [1, 2]); ромбы — результаты закалочных экспериментов с крупными кристаллами, кружки — результаты экспериментов *in situ* по скачку электросопротивления; светлые символы соответствуют расплаву, черные — твердой фазе; пунктирная прямая — линейная аппроксимация кривой плавления, полученная методом наименьших квадратов.

ние о конгруэнтном характере плавления SiC в изученном диапазоне давлений. Кривая плавления SiC (пунктирная линия, полученная совместной обработкой результатов всех экспериментов) имеет отрицательный наклон ( $-44 \pm 4$  К/ГПа), что свидетельствует о большей плотности расплава карбида кремния по сравнению с твердой фазой.

Установленный нами факт понижения температуры плавления SiC с ростом давления в сочетании с экспериментально наблюдаемой твердофазной аморфизацией карбида кремния при  $\sim 30$  ГПа [11] позволяет предположить наличие фазового перехода в более плотную структуру с координационным числом 6 (гипотетический  $\gamma$ -SiC) при давлениях 30–40 ГПа.

Авторы благодарят Николая Фаньона (Nicolas Fagnon) за помощь в подготовке экспериментов, а также выражают признательность Agence Nationale de la Recherche за финансовую поддержку (грант ANR-2011-BS08-018-01).

*Вивчено плавлення карбиду кремнію при тисках 5–8 ГПа і температурах до 3300 К та встановлено, що SiC плавиться конгруентно, а крива його плавлення має від'ємний нахил  $-44 \pm 4$  К/ГПа.*

**Ключові слова:** карбід кремнію, плавлення, високий тиск, система Si–C.

*The melting of silicon carbide has been studied at pressures 5–8 GPa and temperatures up to 3300 K. It was found that SiC melts congruently, and its melting curve has negative slope ( $-44 \pm 4$  K/GPa).*

**Keywords:** silicon carbide, melting, high pressure, Si–C system.

1. Franke P., Neuschütz D. C-Si // The Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. – Vol. 19B2: Binary systems. Part 2: Elements and Binary Systems from B–C to Cr–Zr. – Springer, 2004. – 327 p.
2. Gröbner J., Lukas H. L., Aldinger F. Thermodynamic calculation of the ternary system Al–Si–C // Calphad. – 1996. – **20**. – P. 247–254.
3. Hall H. T. High temperature studies: Final report / U.S. Army ordnance contract No. DA-04-495-ORD-792. – Brigham Young University, June 19, 1956–March 31, 1960. – 36 p.
4. Togaya M., Sugiyama S. Melting behavior of  $\beta$ -SiC at high pressure // Rev. High Pressure Sci. Technol. – 1998. – **7**. – P. 1037–1039.
5. Bhaumik S. K., Divakar C., Mohan M., Singh A. K. A modified high temperature cell (up to 3300 K) for use with a cubic press // Rev. Sci. Instrum. – 1996. – **67**. – P. 3679–3682.
6. Braumik S. K. Synthesis and sintering of monolithic and composite ceramics under high pressures and high temperatures // Met. Mater. Process. – 2000. – **12**. – P. 215–232.
7. Ekimov E. A., Sadykov R. A., Gierlotka S. et al. A high-pressure cell for high-temperature experiments in a toroid-type chamber // Instrum. Exp. Tech. – 2004. – **47**. – P. 276–278.
8. Муханов В. А., Соколов П. С., Соложенко В. Л. О плавлении карбида бора  $B_4C$  под давлением // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 3. – С. 86–89.
9. Fateeva N. S., Vereshchagin L. F. Melting curve of molybdenum up to 90 kbar // JETP Letters. – 1971. – **14**. – P. 233–235.
10. Van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. III. Pressure-temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients // Phys. Rev. B. – 1973. – **7**. – P. 1479–1507.
11. Levitas V. I., Ma Y., Selvi E. et al. High-density amorphous phase of silicon carbide obtained under large plastic shear and high pressure // Ibid. – 2012. – **85**, art. 054114 (5 p.).