

За даними рентгенофазового аналізу (табл. 3), NaInPO_4F ідентифікується за аналогією з ізоструктурним NaAlPO_4F в просторовій групі $C2/c$. Параметри кристалічної ґратки: $a = 0,6402$; $b = 0,8164$; $c = 0,6940$ нм; $\beta = 116,44^\circ$.

У розчинах-розплавах з мольним співвідношенням $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ від 0,77 до 1,00 спостерігається кристалотворення фторофосфату складу $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Рентгенографічні дані сполуки наведено в табл. 3. Встановлено, що $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ізоструктурний відповідному фторофосфату натрію та ербію $\text{Na}_3\text{Er}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [4]. Структуру останнього не досліджено. Саме через це нам не вдалося розрахувати параметри кристалічної ґратки подвійного фторофосфату натрію та індію.

Розплави, в яких мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ більше 1,0, проявляють тенденцію до стійкого склоутворення.

1. Нагорний П. Г. Взаємодія в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{In}_2\text{O}_3$ та структура нового подвійного фосфату // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1988. – № 5. – С. 142–146.
2. Нагорний П. Г., Слободяник Н. С., Корниченко З. И., Луговская Е. С. О влиянии фторида натрия на взаимодействие оксида хрома (III) с расплавами $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ // Журн. неорг. химии. – 1988. – 33, № 11. – С. 2813–2817.
3. Бусев А. И., Тинцова Н. А. Аналитическая химия индия. – Москва: Изд-во АН СССР. – 1958. – 244 с.
4. Зьмина Г. В., Смирнова И. Н., Смирнов Ф. М., Сливко Т. А. Фазовые отношения в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Er}^{3+} / \text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}$ // Журн. неорг. химии. – 1995. – 40, № 9. – С. 1578–1581.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 18.07.2003

УДК .661.551:546.621

© 2004

А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, Л. А. Карачевцева,
М. Е. Головова, С. Н. Каверина, В. В. Фоменко

Низкотемпературное (менее 1100 °С) испарение кремния и углерода

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

The interactions of a porous silicon plate and a carbonaceous microfiber with powdery carbon and silicon, respectively, are examined. It is first shown that the joint evaporation of silicon and carbon is enough intense at temperatures close to 1000 °C owing to the parallelly running exothermic reaction of the formation of silicon carbide from evaporated atoms of Si and C. A growth of thread-like silicon carbide including that in the pores (a diameter of up to 50 μm) of a thin plate made of monocrystalline silicon which is placed into a carbon powder is occurred through the interaction of evaporating reagents at a local high-temperature center.

Известно, что над любым твердым веществом даже при комнатной температуре имеется некоторое давление пара, в большинстве случаев неподдающееся измерению. Однако при рассмотрении взаимодействия между твердыми телами, которое обычно происходит при температурах намного более высоких, испарение веществ не только высокоплавких (кремний, бор и углерод), но и существенно более легкоплавких (магний, алюминий) вообще не

принимается во внимание. Принято считать, что формирование как тугоплавких карбидов бора и кремния, так и перетектически разлагающихся при сравнительно низких температурах боридов магния и алюминия происходит в соответствии с твердофазным, диффузионным механизмом [1], который предусматривает, прежде всего, диффузию атомов матричных кристаллов через слой продукта реакции, образующегося на поверхности частиц, как правило, одного из реагентов. В частности, карбиды бора и кремния также, как и большинство бескислородных металлоподобных фаз внедрения, формируются посредством диффузии атомов В в решетку графита и атомов С в кубическую решетку кремния [2, 3], что в обоих случаях противоречит известному правилу Хэгга, поскольку соотношение радиусов (r) атомов взаимодействующих элементов превышает 0,59 ($r_B/r_C = 1,37$ и $r_C/r_{Si} = 0,60$). В соответствии с предполагаемым диффузионным механизмом образования карбидов бора и кремния и с учетом того, что максимальная растворимость бора в графите составляет менее 10^{22} ат/см³ при температуре 2350 °С [3], а углерода в кремнии всего лишь 10^{17} ат/см³ при температуре плавления кремния [2], их синтез обычно проводят при температурах выше 1500 °С, в частности карбида бора — при 1900 °С [3]. Вместе с тем многочисленные попытки (варьирование различных технологических приемов) получить борсодержащие фазы алюминия в рамках данного механизма оказались безуспешными [4], что указывает на иной механизм их формирования. Действительно, только в реакционных условиях, обеспечивших участие в реакции атомов испаряющегося алюминия, нами впервые [5, 6] были синтезированы из простых порошкообразных веществ (алюминия, бора и углерода) все борсодержащие фазы алюминия (бориды и борокарбиды). Поскольку додекаборид алюминия был получен из алюминия и бора в виде как высокодисперсного порошка, так и нанонитевидных кристаллов, можно считать, что в их росте, наряду с атомами Al, принимают участие атомы В, и следовательно, бор также испаряется при температурах синтеза AlB_{12} .

На примере низкотемпературного синтеза карбидов бора и кремния из порошкообразных бора, кремния и углерода [7, 8] нами был предложен новый механизм реакций между твердыми телами, согласно которому продукт формируется не по диффузионному механизму, а по газофазному — с участием атомов испаряющихся реагентов. Впервые было показано [7–9], что продукт высокоэкзотермических реакций между твердофазными реагентами может быть сформирован в виде нитевидных кристаллов, рост которых осуществляется в объеме межчастичного пространства (или порах спрессованных порошкообразных реагентов). Рост нанонитевидного («анизотропного по морфологии» [1]) продукта происходит в условиях, наиболее далеких от равновесных (в частности, температура диссоциации SiC близка к 2600 °С), когда разогрев реагентов наблюдается значительным только в микроокрестностях локального реакционного наноцентра за счет экзотермической самоускоряющейся парофазной реакции. Избежать переход экзотермической реакции в режим теплового воспламенения, вызывающего спекание продукта, удастся также за счет использования непрессованной смеси порошкообразных реагентов, когда теплообмен происходит за счет свободной конвекции газа в объеме не только межчастичного пространства, но и всего реактора. Ввиду того, что нанонитевидные кристаллы карбидов кремния и бора образуются при температурах ниже 1100 °С, можно предположить, что процесс реакционной сублимации (по аналогии с реакционной диффузией [1]) кремния, бора и углерода является достаточно интенсивным, существенно превышающим известные значения упругости паров кремния ($3,95 \cdot 10^{-1}$ при 1675 °С), бора ($8,18 \cdot 10^{-5}$ при 1423 °С) и углерода ($9,25 \cdot 10^{-9}$ при 1423 °С) [10]. Несомненно, низкотемпературный рост нитевидных кристал-

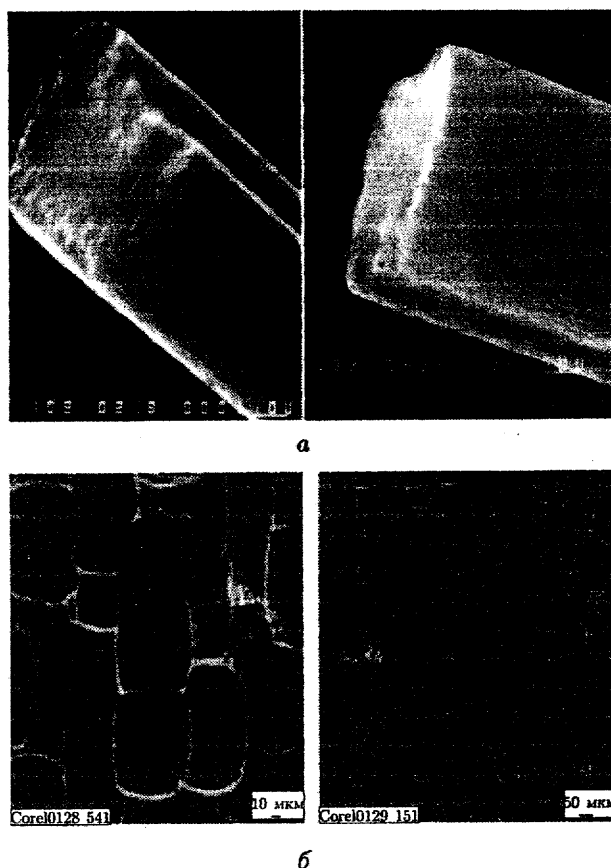


Рис. 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии исходных активированного углеродного волокна (а) и пластинки пористого кремния (б)

лов карбидов бора и кремния является достаточно убедительным свидетельством газофазного механизма их формирования.

В настоящем сообщении представлены оригинальные экспериментальные результаты по изучению механизма образования карбида кремния из простых веществ, свидетельствующие о заметном низкотемпературном испарении кремния и углерода и участии их паров в формировании нитевидного продукта. Особенность данного исследования состоит в том, что, наряду с порошкообразным кремнием и углеродом, в качестве исходных реагентов данной реакции были впервые использованы пластинки пористого кремния (ППК) и активированные углеродные волокна (АУВ) с мезо- и нанопорами (с удельной поверхностью более $1040 \text{ м}^2/\text{г}$). Длинные углеродные микроволокна по форме и толщине являются достаточно однородными: их диаметр изменяется, как правило, в пределах 5–9 мкм (рис. 1, а). Диаметр каналов, в основном овальной и прямоугольной форм, в тонкой (до 0,2 мм) монокристаллической пластинке кремния также варьируется от 10 до 50 мкм (рис. 1, б). Пores разного размера в углеродном волокне и полые каналы в пластинке кремния как бы имитируют полости в спрессованном образце порошкообразных реагентов. Опыты проведены в атмосфере водорода, который выделяется из гидрида титана. Параллельно с проведением синтеза карбида кремния из гомогенизированной порошкообразной смеси кремния и углерода (взятых в эквимолярном соотношении) по методике, описанной нами ранее [7], были проведены опыты, в которых ППК и АУВ размещались отдельно в порошках либо

углерода, либо кремния. Так, ППК и АУВ частично помещались в объем порошка (кремния или углерода), а остальная их часть находилась над порошком в газовой среде на высоте до 0,5–10 мм. Предполагается, что при определенных температурно-временных реакционных условиях микроструктура АУВ и ППК может заметно изменяться в случае, если справедливо наше предположение относительно реализации повышенного реакционного испарения кремния и углерода в результате смещения равновесного давления паров кремния и углерода при образовании SiC. Разогрев реагентов за счет самоускоряющейся экзотермической реакции образования SiC будет способствовать еще большему смещению равновесия эндотермических реакций испарения углерода из АУВ и кремния из ППК, что, возможно, более наглядно отразится на изменении их микроструктуры. Сопоставление микроструктуры исходных ППК и АУВ с образцами после термообработки осуществляли посредством оптической (МИН 8), сканирующей (прибор JEOL, Su-perprobe 733) и трансмиссионной (прибор JEOL, JEM-100СХ) электронной микроскопии. Синтезированные образцы аттестовали рентгенофазовым (Дрон УМ-1 с CuK_α -излучением и никелевым фильтром) анализом.

Установлено [7, 8], что из непрессованной смеси порошкообразных кремния и углерода при температурах менее 1100 °С формируются в основном нитевидные (длиной более 10 мкм и диаметром до 200 нм) наноструктуры карбида кремния (рис. 2, а). Только незначительная часть продукта образована в виде частичек, размер которых заметно меньше частичек углерода (наиболее дисперсного из исходных порошков). Примечательно, что по мере повышения плотности межчастичного контакта в смеси порошкообразных реагентов, создаваемого посредством ее прессования, содержание продукта в виде огромных (более 150 нм) агломератов из наночастиц (размером менее 7 нм) возрастает (рис. 2, б). При этом, заметно изменяется морфология нитей SiC, увеличивается их диаметр и, как бы, плотность межчастичного контакта. Следовательно, морфологическое состояние продукта зависит не только от механизма газофазной реакции его формирования, но и удаленности частиц реагентов от локального наноцентра, а также, вероятно, и соотношения упругости паров реагирующих атомов, Si и C. Ввиду большей, по сравнению с углеродом, упругости паров кремния (при температуре 1600 °С разница примерно на 6 порядков) локальные наноцентры взаимодействия атомов Si и C, вероятно, располагаются в окрестностях частичек углерода. В таком случае, поверхность углеродного микроволокна, также как и полые каналы в пластинке кремния, является наиболее подходящим микрообъектом для наблюдения за изменениями, которые непременно должны происходить в процессе реакции. Изображения сканирующей электронной микроскопией ППК, термообработанной в порошке углерода (рис. 3, а), убедительно демонстрируют получение нитевидного продукта, прежде всего, в объеме микроразмерных каналов кремния (в каналах ППК, термообработанной в порошке кремния, образования нитевидных кристаллов не наблюдается). Субмикронные и наноразмерные нити SiC формируются на поверхности всей термообрабатываемой пластинки, в том числе и в той ее части, которая с порошком углерода не контактировала и располагалась над порошком. Однако такие нити SiC заметно более тонкие (рис. 3, б). Таким образом, наблюдаемый на всей поверхности ППК нитевидный SiC может быть образован не за счет диффузии углерода в решетку кремния (или кремния в решетку углерода), а только в результате взаимодействия испаряющихся с пластинки кремния и наночастичек углерода атомов Si и C соответственно.

Изменения в микроструктуре АУВ, термообработанного в порошке кремния, также неординарны. Часть углеродного волокна, контактирующая с порошком кремния, пол-

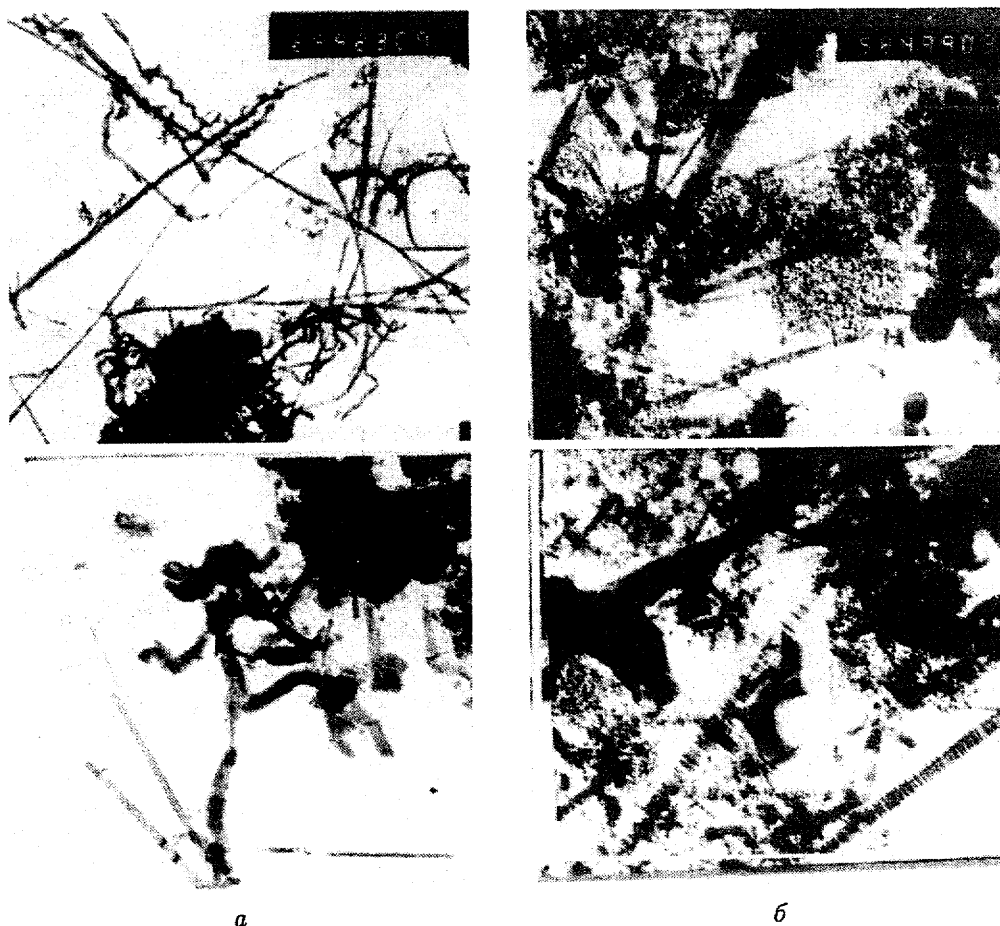


Рис. 2. Изображения трансмиссионной электронной микроскопии образцов карбида кремния, синтезированных из непрессованной (а) и высокоплотной (б) смеси порошкообразных кремния и углерода

ностью превращается в карбидокремниевое волокно без видимого изменения его морфологии (рис. 4, а). В проходящем свете такое прозрачное (исходное АУВ является непрозрачным) волокно является поликристаллическим, но высокоориентированным. На поверхности некоторых карбидокремниевых волокон видны достаточно длинные нанонити SiC. В окрестности углеродного волокна, которое было расположено над поверхностью порошка кремния, в самой близости от нее, выросли, как бы в виде ветвей, длинные нити SiC (рис. 4, б). Эта часть термообработанного АУВ также содержит чрезвычайно оригинальные по морфологии (бусоподобные) нити (рис. 4, в), которые были обнаружены впервые [10] в нитевидной части карбида кремния, синтезированного при температурах выше 1600 °С в процессе углетермического восстановления оксида кремния. Микронзондовый анализ показал, что эти нити содержат кремний, и поскольку они являются также проводящими, то могут быть либо из кремния, либо из карбида кремния (но не из SiO₂). Более удаленное от поверхности порошка кремния углеродное волокно состоит практически полностью из нанонитей, видимая (посредством микроскопа) часть которых сконцентрирована в окрестностях сердцевинки волокна (рис. 4, г, д). Диаметр микроволокна SiC, по сравнению с исходным АУВ, увеличился в 1,5–2 раза и достигает примерно 20 мкм. Примечательно, что микроструктуры нитеподобных волокон карбида кремния, представленные на рис. 4, б, четко

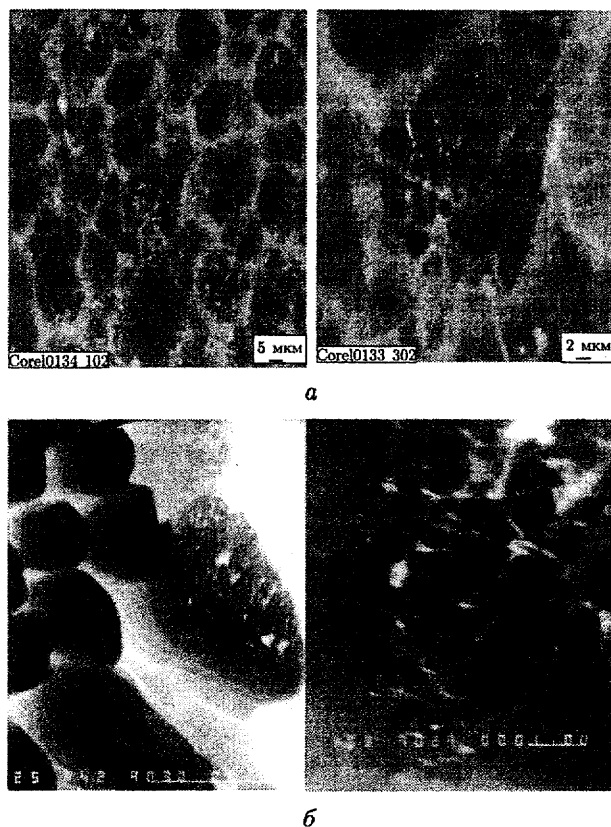


Рис. 3. Микроструктура пористого кремния, термообработанного в порошке углерода (а) и над его поверхностью (б)

отображают имеющееся различие в исходном углеродном волокне между его сердцевинной и внешней оболочкой (см. рис. 1, а). Возможно, что сердцевина углеродного микроволокна формируется при несколько более низкой температуре, является менее плотной и содержит более активный углерод, который в исследуемых реакционных условиях подвержен большому испарению, что приводит к получению как бы полых микроволокон карбида кремния (рис. 4, б). При близком контакте реагентов (АУВ размещено в порошке кремния) пары углерода в порах углеродного микроволокна и в его окрестности взаимодействуют с достигающими их парами кремния с образованием нитевидного продукта, и поликристаллическое карбидокремниевое микроволокно (см. рис. 4, а), в таком случае, состоит не из наночастиц, а нанонитей. Не все испаряющиеся атомы Si в окрестности углеродного волокна, размещенного над поверхностью порошка кремния, связываются с атомами С (слишком велика разница в упругости паров углерода и кремния). Часть из них не достигает вновь поверхности порошка кремния и осаждается, в частности, на поверхности микроволокна SiC или АУВ. Теплоты депозиции оказывается, вероятно, достаточно для плавления кремния и накопления его в виде капли (рис. 4, в). Укрупнение капли Si прекращается в момент попадания на ее поверхность атомов С и образования в дальнейшем нити SiC, на локальном высокотемпературном центре роста которой может опять накапливаться сублимирующийся кремний. В избытке паров кремния этот процесс может повторяться с ростом длинных смешанных кремний-карбидокремниевых нитей (рис. 4, в).

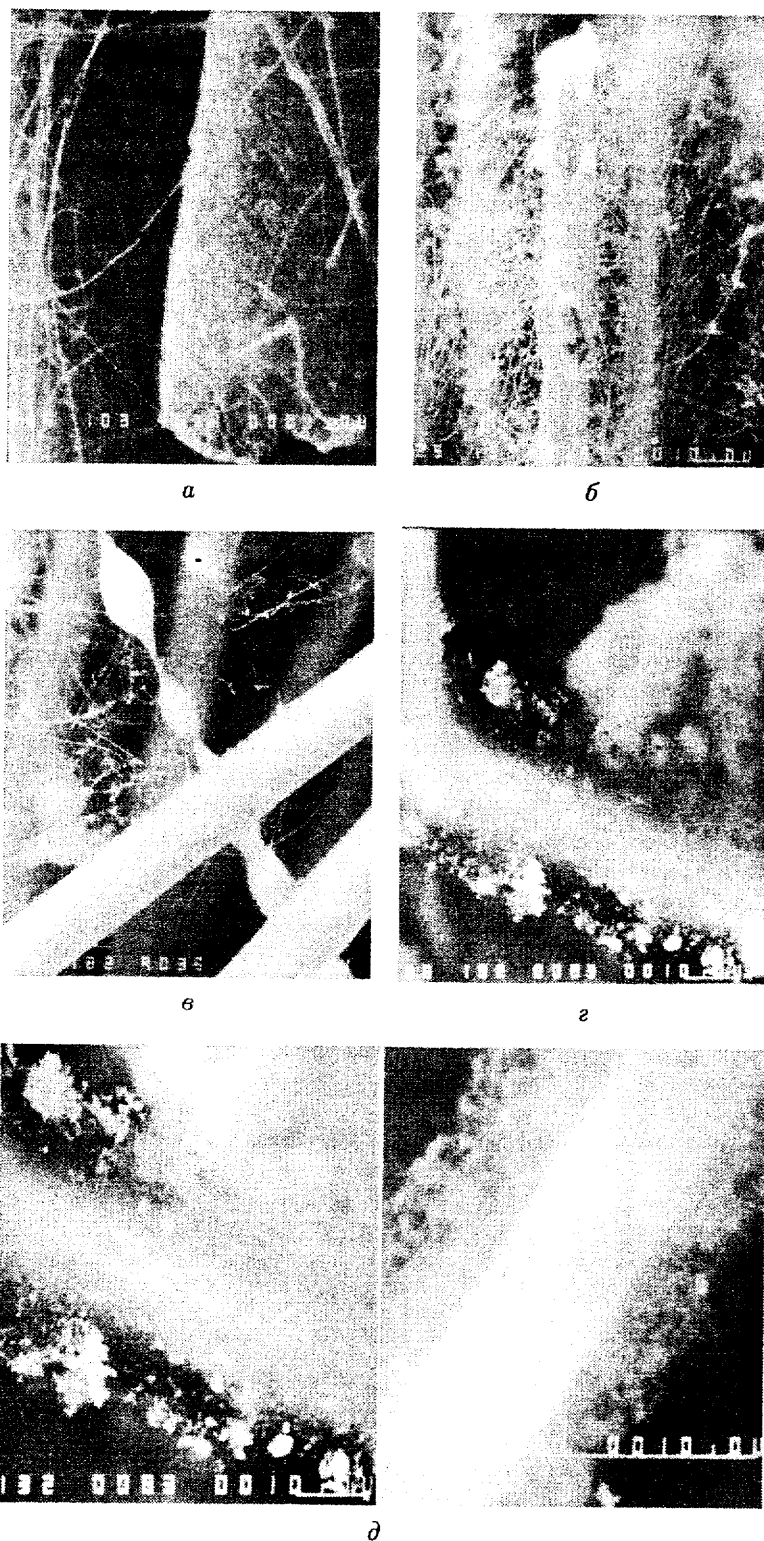


Рис. 4. Микроструктура углеродного волокна, термообработанного в порошке кремния (а) и над его поверхностью на высоте до 10 мм (б-д)

Таким образом, низкотемпературная реакционная сублимация кремния и углерода является достаточно интенсивной и обусловлена выводом испаряющихся атомов Si и C из сферы реакции посредством их экзотермического связывания в карбид кремния. Повышающаяся (за счет теплоты непрерывно самоускоряющейся экзотермической реакции образования карбида) температура в окрестности локального наночастоты роста нитевидного продукта также способствуют смещению равновесия эндотермических реакций испарения кремния и углерода. Реакции с участием твердофазных бора, кремния и углерода осуществляются не за счет диффузии матричных кристаллов атомов B, Si и C, а в результате взаимодействия в микро- и нанопорах испаряющихся реагентов. Высокоплотный межчастичный контакт между твердофазными реагентами, уменьшая размер пор, препятствует формированию нитевидного продукта.

1. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. – Москва: Химия, 1978. – 359 с.
2. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – Москва: Металлургия, 1977. – 215 с.
3. Кислый П. С., Кузнецова М. А., Боднарчук Н. И., Гривчук Б. Л. Карбид бора. – Киев: Наук. думка, 1988. – 216 с.
4. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. – Москва: Металлургия, 1991. – 366 с.
5. Kharlamov A. I., Trupalis Ch., Kirillova N. V. et al. Insertion of Aluminium into a Boron Icosahedral Hollows as the First Step of Nanofilaments Crystals Formation // New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. – Dordrecht: Kluwer, 2002. – P. 573–576.
6. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Лойченко С. В., Фоменко В. В. Синтез и свойства борсодержащих фаз алюминия // Журн. прикл. химии. – 1998. – № 5. – С. 717–724.
7. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Лойченко С. В. и др. Синтез удлиненных наноструктур карбида кремния из порошкообразных кремния и углерода // Доп. НАН України. – 2002. – № 10. – С. 98–105.
8. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Каверина С. Н. Полые и нитеподобные наноструктуры карбида бора // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – 39, № 3. – С. 141–146.
9. Харламов А. И., Лойченко С. В., Кириллова Н. В. и др. Особенности формирования поликристаллических волокон и монокристаллических нитевидных кристаллов карбида кремния // Неорг. материалы. – 2003. – 39, № 3. – С. 325–331.
10. Физико-химические свойства элементов / Под ред. Г. В. Самсонова. – Киев: Наук. думка, 1965. – 807 с.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Поступило в редакцию 30.09.2003
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко