

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.Н.ФРАНЦЕВИЧА

на правах рукопису

Михайлик Олександр Олександрович

СТАН ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ
КАРБІДУ КРЕМНІЮ З SiO_2 .

спеціальність 01.04.07-фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ 1996



Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства НАН України

Наукові керівники:

доктор фізико-математичних наук,
професор Хаєнко Б.В.

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник Прилуцький Е.В.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор Курдюмов О.В.

кандидат технічних наук,
доцент Морозов В.В.

Провідна організація:

Інститут металофізики НАН України

Захист відбудеться 29 5 1996 р. о 14 год на засіданні спеціалізованої ради Д 01.88.03 в Інституті проблем матеріалознавства НАН України (252142, Київ, вул. Кржижанівського, 3).

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства НАН України.

Автореферат розіслано 26 4 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Ю.Б.Падерно

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка нових матеріалів, які повинні задовольняти складним вимогам сучасної техніки і проявляти екстремальні робочі характеристики, є одним із принципових завдань технічного прогресу. Великі успіхи досягнуті у використанні матеріалів на основі карбіду кремнію. Його використовують як компонент твердих сплавів, в композиційних конструкційних матеріалах, а також функціональній кераміці. При цьому однією з вимог до вихідних порошків є висока дисперсність зерна, розмір якого, був би менше величини зародкової графітсовської тріщини. Враховуючи механізм і кінетику процесів карбідоутворення порошки карбіду кремнію можуть бути одержані в дисперсному стані без розмолу. Однією із перспективних в цьому напрямку є розчинна технологія виготовлення шихти, завдяки якій процес карбідоутворення проводять при температурах на 300-400⁰С нижче традиційно використовуваних. Однак, низькотемпературний синтез приводить до утворення дефектної кристалічної структури SiC, яка обумовлена збоями в чередуванні щільноупакованих шарів, причому існуючі уявлення про тип дефектності дуже різні. Найбільш імовірно це пов'язано з умовами проведення синтезу SiC, проте в літературі практично відсутній аналіз причин виникнення таких дефектів при низьких температурах карбідоутворення.

При синтезі карбіду кремнію шляхом взаємодії SiO₂ з вуглецем залишається суттєвим питання про надлишковий компонент шихти в продукті карбідізації. Позбутися вільного вуглецю в дисперсних порошках надто важко. Більш технологічний варіант з надлишком оксиду, оскільки завдяки взаємодії SiC з SiO₂ з одного боку можна проводити реакцію рафінування, а з другого - проведення взаємодії карбідних частинок з окислювальним середовищем для модифікації їх поверхневих шарів, що може грати суттєву роль при активації процесів спікання. Протікання реакцій в системі SiC-SiO₂ і продукти, що утворюються при цьому, вивчались раніше, проте, здійснення таких реакцій в умовах високої дисперсності реагуючих компонентів приведе до суттєвого посилення поверхневих ефектів, які в свою чергу можуть стати визначаючими у властивостях матеріалів. Так, останнім часом показано, що в процесі відновлення кремнію із SiC в умовах окислювального середовища на поверхні карбіду утворюється Si з властивостями відмінними від звичайного.

Мета та задачі дослідження. Метою цієї роботи було вивчити продукти взаємодії ультрадисперсних порошоків SiC з SiO₂, та проаналізувати стан самого карбіду кремнію одержаного в умовах низькотемпературної карботермічної взаємодії діоксиду кремнію з вуглецем. Для її досягнення були поставлені наступні задачі:

- методами рентгеноструктурного аналізу вивчити особливості структурного стану фазових складових, які утворюються в процесі карботермічного синтезу карбіду кремнію із шихти приготованої по розчинній технології;

- провести дослідження продуктів взаємодії ультрадисперсних порошоків SiC і SiO₂ у вакуумі в температурному інтервалі 1500-1900⁰С, особливу увагу приділити температурі, яка відповідає, за даними термодинамічних розрахунків, початку утворення вільного кремнію.

Основні наукові положення, що виносяться на захист.

1. Синтез карбіду кремнію в карботермічному процесі взаємодії SiO₂ з вуглецем при умові надлишку діоксиду кремнію з шихти приготовленої по розчинній технології приводить до утворення β-SiC, в кристалічній структурі якого присутні дефекти упаковки типу деформаційних.

2. Взаємодія дисперсних порошоків дефектного β-SiC з SiO₂ при температурі 1750⁰С у вакуумі приводить на відміну від існуючих уявлень не до утворення вільного кремнію, а до виникнення карбідів кремнію з пониженим вмістом вуглецю порівняно з SiC. Вони знаходяться в аморфному (A-Si_xC, x≥2) і кристалічному станах (γ-Si₅C₃).

3. Карбіди кремнію з пониженим вмістом вуглецю, порівняно з SiC, можуть виступати в ролі проміжних фаз при відновленні вільного кремнію в процесі взаємодії SiC з SiO₂.

Наукова новизна дисертаційної роботи. Вперше виявлено, що взаємодія SiC з SiO₂ може приводити до утворення невідомих раніше метастабільних карбідів кремнію з пониженим вмістом вуглецю порівняно з SiC, які знаходяться як в аморфному (A-Si_xC, x≥2), так і в кристалічному (γ-Si₅C₃) стані. Визначено їх склад, умови виникнення і кристалічну структуру. Досліджена їх температурна стабільність. Встановлено, що вони можуть виступати в ролі проміжної ланки на шляху відновлення Si при взаємодії SiC з SiO₂.

Враховуючи температурну залежність утворення політипів SiC та закономірність їх переходів в роботі запропонована модель

утворення дефектної структури SiC. Ця модель використана для опису структури карбіду кремнію який утворюється в процесі низькотемпературного карботермічного синтезу. Виявлено ефект впливу надлишкового компоненту (C або SiO₂) у вихідній шихті на тип дефектності кристалічної структури. Показано, що синтез карбіду кремнію в умовах надлишку SiO₂ приводить до утворення β-SiC з дефектами упаковки типу деформаційних. Дані про реалізацію такого типу дефектності в структурі SiC вперше одержані з допомогою рентгенографічних методів дослідження.

Наукова і практична цінність роботи. Значення розглядуваної роботи полягає в її ролі для розвитку фундаментальних уявлень про фазові перетворення, що протікають при відновленні кремнію в процесі взаємодії SiC з SiO₂, її вкладі у вдосконалення методики рентгенівського аналізу, в новій інформації про структурний стан карбіду кремнію, яка необхідна для практичних цілей. Дані про можливу модифікацію порошоків SiC в середовищі SiO₂ можуть бути використані для активації процесів спікання. Відомості про фазовий склад дисперсних порошоків карбіду кремнію при їх синтезі із шихти виготовлених по розчинній технології являють інтерес з точки зору одержання чистих по вмісту домішок кисню та вільного вуглецю. Дані про утворення нових фазових складових в системі Si-C-O розширюють наявні відомості про фазоутворення при взаємодії SiC з SiO₂, вони узгоджуються і доповнюють теоретичні розрахунки в цій області. Запропонована в даному дослідженні методика аналізу порошкових дифрактограм дефектних структур придатна для прямого розрахунку дифракційних картин фаз, кристалічна структура яких побудована по принципу щільних кулькових упаковок і містить дефекти упаковки. Вдосконалена методика виявлення та вимірювання слабких дифракційних максимумів може бути використана при проведенні кількісного фазового аналізу порошкових матеріалів з малим вмістом (декілька ваг.%) фазових складових.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на IX науковому семінарі "Методы получения, свойства и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе" Інституту проблем матеріалознавства (Київ, 1994), на III Черкаському семінарі країн співдружності "Актуальные вопросы диффузии, фазовых и структурных превращений в сплавах" (Сокирне, 1995), на міжнародній

конференції "SIZE-STRAIN'95. X-ray Powder Diffraction Analysis of Real Structure of Matter" (Словакія, 1995).

Публікації. Основні положення дисертації надруковано у 5 роботах, список яких наведено у кінці автореферату.

Структура і об'єм роботи. Дисертація викладена на 156 сторінках і складається з восьми розділів, включаючи вступ, висновки і список літератури із 114 найменувань. Робота ілюстрована 36 малюнками та 16 таблицями. Об'єм машинописного тексту, виключаючи малюнки, таблиці і список літератури складає 98 сторінок.

Особистий вклад. Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню продуктів взаємодії SiC з SiO₂, визначення кристалічної структури та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукових керівників. Зйомка оже-спектрів виконувалась д.ф.-м.н. Крайніковим О.В., а електронно-міроскопічні дані одержани к.ф.-м.н. Бритуном В.Ф. у Інституті проблем матеріалознавства, результати спільно обговорювались.

Об'єктами дослідження були ультрадисперсні порошки карбіду кремнію (SiC) з вмістом SiO₂. Основні методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз методами порошку та монокристалу з застосуванням високочутливих методів зйомки, оже-електронна спектроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, стандартні методи хімічного аналізу, комп'ютерне моделювання дефектних щільноупакованих структур і розрахунки їх дифракційних профілів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Вступ. У цьому розділі обґрунтовано актуальність роботи, поставлена мета та задачі дослідження, відзначено новизну одержаних результатів, сформульовано положення, що виносяться на захист.

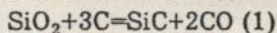
2. Літературний огляд. Розділ присвячений викладу даних про структуру і умови утворення конденсованих фаз в системі Si-C-O.

В першому підрозділі приведено коротку характеристику системи Si-C. Підкреслено, що для цієї системи встановлено існування лише однієї сполуки-SiC. В той же час відзначається, що можливе утворення аморфного карбіду кремнію змінного складу Si_{1-x}C_x (0,11<x<0,75). Приведено дані про кристалічну структуру

елементів (С, Si). Систематизовано дані про кристалічну структуру поліморфних модифікацій кремнію, які як правило утворюються при високих тисках. Відмічено, що деякі з них (Si-III, Si-VIII, Si-IX) являються метастабільними в нормальних умовах. Особливо розглянуто особливості кристалічної структури карбіду кремнію (SiC).

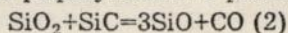
На основі дислокаційної теорії політипізму, запропонованої Франком і теорії безпорядку в політипізмі Ягодзинського викладено причини, що приводять до цього явища. Дано характеристики основних політипів SiC. Приведено дані про переходи між політипами SiC, які, згідно Верма та Кришна, можуть бути твердофазними ($2H \rightarrow 3C \rightarrow 6H$) чи, згідно Квіппенбергу, протікають за рахунок пересублімаційних процесів ($3C \rightarrow 6H$). При таких перетвореннях існують проміжні дефектні стани кристалічної структури. Згідно літературних даних дефектні структури β -SiC утворюються при низькотемпературному синтезі. Методами рентгенографії спостерігали тільки дефекти упаковки типу двійникових. Проте, дані високороздільної електронної мікроскопії вказують на реалізацію в дефектній структурі β -SiC поряд з двійниковими деформаційними дефектами упаковки. Проаналізовано дифракційні ефекти пов'язані з дефектністю щільноупакованих структур і, зокрема, β -SiC. Описані сучасні підходи, які застосовуються при інтерпретації порошкових дифракційних даних від дефектних щільноупакованих структур. Обговорено правомірність цих методик і їх складності, пов'язані з накладенням дифракційних максимумів у випадку порошкових зразків.

В другому підрозділі описані процеси, що протікають при синтезі карбіду кремнію шляхом взаємодії SiO_2 з вуглецем:

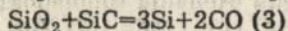


Викладено принципи одержання ультрадисперсних порошоків безрозмельними методами. У їх основі лежить той факт, що стан вуглецевого матеріалу у вихідній сировині визначає дисперсність і морфологію карбідних частинок, що утворюються.

Розглянуто технологічні особливості одержання ультрадисперсних порошоків SiC по реакції 1. На основі існуючих літературних даних показано, що з метою одержання чистих від домішок кисню і вільного вуглецю порошоків SiC їх синтез бажано проводити в умовах надлишку діоксиду кремнію, оскільки можливе проведення вакуумного рафінування по реакції



При більш високих температурах в системі SiC-SiO₂ також може проходити реакція з утворенням вільного кремнію



Проте, термообробка ультрадисперсних порошків SiC, які містять SiO₂, в умовах протікання реакції 3 приводить до утворення кремнію з властивостями відмінними від звичайного Si. На основі даних мікро-Рамановської спектроскопії показано, що можливе існування проміжних станів Si при його відновленні із SiC в окислювальному середовищі. Таким чином, процес відновлення Si із SiC залягає до кінця не вивченим і вимагає подальших досліджень.

3. Методика досліджень. Напівпродукт SiC+SiO₂, що використовувався при дослідженнях, одержували в пічі Таммана в процесі карботермічної взаємодії при температурах -1700°C в середовищі аргону. Шихту готували по розчинній технології. Вихідними матеріалами були сахароза марки "ХЧ" (джерело вуглецю) і кремнієва кислота марки "ХЧ" (джерело SiO₂). Одержаний напівпродукт поряд з основною фазою-SiC, містив від 2 до 6 мас.% SiO₂.

Надалі над порошками SiC+SiO₂ проводили різні термообробки в вакуумі (10⁻²Па). Вибір температур був здійснений на основі термодинамічної рівноваги в системі Si-C-O. Вся область температур, в якій існує SiC умовно поділена на три інтервали: I-до температури 1250°C SiC з SiO₂ не реагує; II-при t=1250-1650°C взаємодія іде переважно по реакції 2 з утворенням SiO і CO; III-вище t=1650°C взаємодія SiC з SiO₂ в основному протікає по реакції 3 з утворенням Si і CO. Напівпродукт обробляли при температурах, які відповідали другому і третьому інтервалу (1500, 1600, 1750, 1900°C). Оскільки в ході реакції утворюються газоподібні продукти, тривалість термообробки визначалась по закінченню виділення газів в системі. В залежності від особливостей дифракційного спектру і хімічного складу зразки надалі піддавали відпалу у вакуумі при температурах 1400-1800°C. Деякі зразки протравлювали в 20% розчині КОН. Хімічний аналіз зразків на вміст загального вуглецю і кисню проводили по стандартних методиках. Сумарний вміст металів у термооброблених зразках (Fe, Co, Cr і ряд інших) згідно даних рентгеноспектрального аналізу не перевищував 0,03мас.%. При визначенні хімічного складу поверхневих шарів окремих частинок у

порошках карбиду кремнію, використовувались методи електронної спектроскопії (мікросонд JAMP-10S).

Рентгенографічні дослідження проводили як на порошкових зразках, так і на окремих кристалах. Зйомки проводили в монохроматизованому Cr і CuK_α -випромінюваннях. Рентгенографічні дані були одержані як методами фотореєстрації (камера діаметром 75мм), так і дифрактометричними вимірюваннями (дифрактометр ДРОН-УМ1). Для виявлення слабких відбиттів застосовували фотометод, зйомку вели від площини зразка з послідовним фокусуванням дифрагованого випромінювання в окремі ділянки рентгенограми. Дифрактометричні вимірювання таких максимумів проводили з застосуванням методики безперервного відсліджування дрейфу інтенсивності первинного пучка і реєструючої апаратури. Визначення періодів ґратки і структурні розрахунки проводили з використанням комплексу програм CSD. Апроксимацію дифракційних профілів проводили за допомогою оригінальної програми POWEL, яка дозволяє розділяти дифракційні максимуми з різною півшириною і асиметрією. При визначенні кутових положень враховували особливості геометрії зйомки, глибину проникнення рентгенівського променя у зразок.

Поряд з рентгенографією в роботі використовували просвічуючу електронну мікроскопію. Зйомку проводили на мікроскопах ПЕМ-У і НУ-200F з прискорюючою напругою 100 та 200 кВ відповідно. Порошки насипали на підложку, що являла собою мідну сітку з нанесеною на неї плівкою аморфного вуглецю.

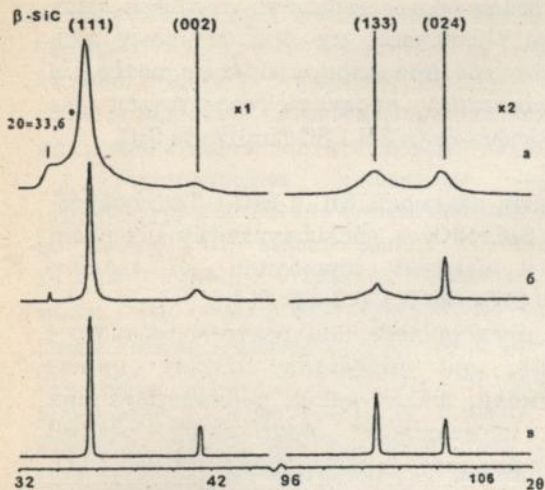
4. Математичне моделювання дефектних щільноупакованих структур та розрахунок їх дифракційних профілів. Згідно літературних даних в структурі карбиду кремнію можуть реалізовуватися дефекти упаковки. Їх наявність приводить до порушення трансляційної симетрії в кристалі. Це робить неможливим застосування загальноприйнятих підходів при розрахунках структурного фактору, в основу яких закладена трьохмірна періодичність кристалічної структури. Дефекти впливають на кутове положення, півширину, асиметрію відбиттів, а також приводять до появи дифракційних максимумів нехарактерних досконалій структурі. Ці ефекти являються взаємозв'язаними і тільки комплексний аналіз дозволить одержати найбільш повні уявлення про дефектність кристалічної структури. Традиційні методи розрахунку дифракційної картини вимагають громіздких математичних викладок

при виведенні формули інтенсивності, в якій врахована імовірність виникнення дефектів в структурі і їх тип. Кожна нова гіпотетична модель дефектної структури вимагає в цьому випадку відповідних викладок. Поява швидкодіючих електронно-обчислювальних машин дозволяє уникнути цього етапу при аналізі дифракційної картини. В роботі розроблена спеціальна методика розрахунку для аналізу дефектних структур. Розрахунок здійснено на базі методу запропонованого Ніколіним і Бабкевичем, який в даній роботі був поширений на випадок порошкового зразка. Обчислення ґрунтуються на методі Монте-Карло: на першому етапі в рамках розглядуваної моделі дефектної структури генерується N-100 псевдовипадкових послідовностей розташування щільноупакованих шарів, для кожної з яких розраховується дифракційний спектр $I_n(2\theta)$, а потім визначається середній дифракційний контур від такого ансамблю структур
$$I(2\theta) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n(2\theta)$$
, де також враховується LP-фактор. Створена на базі цієї методики програма дозволяє розрахувати дифракційний профіль для будь-якої дефектної щільноупакованої структури.

5. Дослідження стану продуктів низькотемпературного синтезу карбіду кремнію карботермічною взаємодією SiO_2 з вуглецем. В якості вихідних порошоків $\text{SiC} + \text{SiO}_2$ в роботі було вибрано напівпродукт синтезу карбіду кремнію, що одержується з шихти, розрахунковий склад якої відповідав надлишку SiO_2 порівняно з реакцією 1. Проведення карбідоутворення при температурі нижче початку взаємодії SiC з SiO_2 дозволяло зберегти діоксид кремнію в отриманому продукті. Збільшення надлишку SiO_2 понад 10 мас.% приводило до значного вмісту непрореагованих компонентів в кінцевому продукті. Враховуючи цю обставину в подальших дослідженнях використовували напівпродукт, в якому SiO_2 було ~6 мас.% (визначали по вмісту кисню у зразку). Сукупність даних хімічного і рентгенофазового аналізу, а також оже-електронної спектроскопії показала, що діоксид кремнію в цих зразках знаходиться в аморфному стані.

Згідно даних дифрактометричних досліджень карбід кремнію після синтезу являє собою кубічний $\beta\text{-SiC}$ (мал.1). Проте, судячи по наявності в дифракційному спектрі відбиття з $2\theta = 33,6$ ($d = 2,66 \text{ \AA}$) і аномальному співвідношенню інтенсивності ліній порівняно із стандартними даними (мал.1, в) в структурі $\beta\text{-SiC}$

присутні дефекти упаковки. Аналіз кутового розташування дифракційних максимумів показав, що вони зміщені відносно максимумів β -SiC у відпаленому порошок. Встановлено, що закономірність зміщень вказує на наявність у структурі деформаційних дефектів упаковки. Оцінки, проведені згідно Уоррену привели до значення коефіцієнту імовірності цих дефектів $\alpha=0,05$.



Мал.1. Фрагменти дифрактограм (CuK α -випромінювання) карбїду кремнію у вихідному порошок (а) та розраховані дифракційні профілі (CuK α ₁-випромінювання) для структури 2Н+3С в якій міститься 15% 2Н послїдовності (б) і досконалої структури β -SiC (в).

В процесі синтезу як правило утворюються двійникові дефекти упаковки, а деформаційні властиві холоднодеформованим матеріалам. Враховуючи температурну залежність утворення політипів SiC та закономірність їх переходів в роботі запропонована інша модель утворення структури β -SiC. Згідно цієї моделі, в процесі росту кристалу, поряд з 3С послїдовністю реалїзується 2Н послїдовність щільноупакованих шарів. Розрахований дифракційний спектр від таких змішаних 2Н+3С структур SiC (мал.1,б) показав якісне співпадання з експериментальними даними (мал.1,а): виникає додаткове відбиття, інтенсивність максимуму 002 занижена, суттєве розширення і послаблення пікової інтенсивності відбиття 133, реєструється зміщення відбиттів, характерне при деформаційних дефектах упаковки. Кількісна оцінка зміщень відбиттів 002 і 004 β -SiC показала, що найкраще співпадання з експериментом спостерігається при наявності ~15%

2Н послідовностей в структурі β -SiC. Одержаний результат знаходиться в добрій відповідності з даними Ягодзинського про найбільш імовірну долю дефектних парів, що виникають в політипах SiC (12%). Виникнення 2Н послідовностей в структурі 3С при синтезі в умовах надлишку діоксиду кремнію пов'язано з тим, що кисень сприяє утворенню 2Н послідовності.

На основі аналізу літературних даних і одержаних результатів в роботі показано, що при карботермічному синтезі SiC в умовах надлишку вуглецю реалізуються дефекти упаковки типу двійникових. В роботі також відзначено, що при значному надлишку SiO₂ (більше 10мас.%), або при нерівномірному розподілі реагуючих компонентів в кінцевому продукті реєструється два типи частинок зі структурою дефектних 2Н і 3С політипів SiC.

6. Дослідження продуктів взаємодії SiC з SiO₂. Термообробки вихідного напівпродукту SiC+SiO₂ в досліджуваному інтервалі температур (1500-1900⁰С) у вакуумі приводили до різкого зниження в зразках кількості SiO₂ (до 0,1-0,3 мас.%).

В першому підрозділі представлені дані рентгенофазового і хімічного аналізу порошків, які піддавали нагріву нижче температури 1700⁰С. Такі умови, згідно даних термодинамічних розрахунків, відповідають переважному протіканню реакції взаємодії SiC з SiO₂ з утворенням газоподібних продуктів SiO і СО. Ці уявлення підтвердились експериментально. Після такої термообробки фазовий склад порошку відповідав кубічному карбїду кремнію β -SiC ($a=4,359\text{Å}$) з домішкою SiO₂ -0,1мас.%. Судячи по кутовому положенню максимумів і різкому зниженню інтенсивності додаткового відбиття з $2\theta=33,66$, β -SiC був практично бездефектним. Структурні розрахунки в рамках просторової групи F $\bar{4}3m$ (4Si в 4a, 4C в 4c) при $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}-0,3\text{Å}^2$ приводили до значення фактора розбіжності $R(I)=2,7\%$.

В дифракційному спектрі таких порошків карбїду кремнію після їх витримки при 1800⁰С додаткове відбиття з $2\theta=33,66$ не реєструвалось. Витримка більше двох годин при цій температурі, згідно даних порошкової рентгенографії і досліджень методом монокристалу окремих частинок, приводила до утворення 6Н політипу SiC.

В другому підрозділі приводяться дані дослідження порошків SiC+SiO₂ термооброблених при температурі вище 1700⁰С. Після термообробки при 1900⁰С у вакуумі цих порошків, згідно даних

хімічного аналізу і рентгенографічних досліджень, фіксували утворення вільного кремнію (пр.гр. $Fd3m$, $a=5,428\text{\AA}$), який розташовувався на поверхні карбідних частинок. Цей результат знаходиться в добрій відповідності з термодинамічними розрахунками в системі Si-C-O. Сам карбід кремнію після такої термообробки, судячи по набору міжплощинних відстаней, знаходиться в декількох політипних модифікаціях: α -SiC 6H, 15R і, можливо, β -SiC. Монокристалні дослідження окремих частинок виділених із цих порошоків (пересублімаційні процеси приводять до збільшення розмірів частинок до 100 мкм) свідчили, що карбід кремнію знаходиться в дефектному стані і його структура близька до політипу 6H. Наявність на дифрактограмах цього порошку слабких відбиттів, які відповідають політипу α -SiC 15R імовірно пов'язано з дефектністю структури карбіду кремнію.

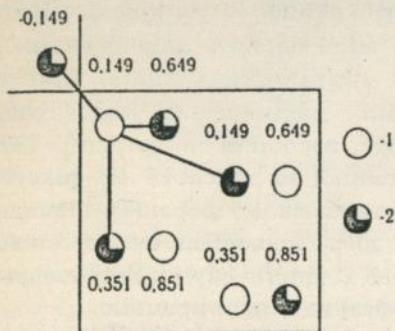
Термообробка дисперсних порошоків $SiC+SiO_2$ при температурі 1750°C (в області початку утворення вільного кремнію по реакції 3), згідно даних хімічного аналізу приводить до дефіциту вуглецю в зразках порівняно із стехіометричним SiC, що може бути обумовлено присутністю кремнію в матеріалі. Проте, дифракційна картина цього зразка мала поряд з максимумами β -SiC набір слабких відбиттів (10 дифракційних піків), які не відносились ні до однієї із відомих поліморфних модифікацій кремнію. Після протравлення цих порошоків в розчині КОН (застосовують як витравлювач кремнію) ці відбиття не фіксувались, а вміст вуглецю в такому протравленому порошоку підвищувався до 30мас.% і, таким чином, добре відповідав складу стехіометричного SiC. Отже, ці додаткові відбиття обумовлені дифракцією від присутньої в зразку фази (фаз) на основі кремнію.

Згідно даних електронномікроскопічних досліджень в досліджуваних порошках фіксуються частинки β -SiC і незначна кількість частинок карбіду кремнію з гексагональною (тригональною) структурою (α -SiC). Будь яких сіток рефлексів чи суцільних кілець які могли б відповідати зафіксованій рентгенівським методом додатковій фазі в процесі електронномікроскопічного експерименту виявити не вдалось. При цьому на частинках спостерігались сліди протравлювання: контур частинок набував зубчатої форми. Проте, аналогічні ефекти протравлювання були виявлені і на порошках які містили тільки карбід кремнію, що свідчить про часткове розтравлювання самого β -SiC.

Всі зареєстровані додаткові максимуми задовільно індиціювались в рамках однієї фази з примітивною кубічною ґраткою ($a=4,523\text{Å}$). Згідно з умовами погасання (відсутні відбиття типу $h00$ з $h=2n+1$) ця структура задовільняє пр.гр. $P2_13$ і $P4_232$. Попередня оцінка інтенсивностей ліній можливої структури цієї фази показала, що вона близька структурі типу FeSi (пр.гр. $P2_13$). Проте, враховуючи елементний склад і високу чистоту досліджуваних порошоків, ця фаза поряд з кремнієм може містити лише вуглець, в кількості меншій ніж в SiC .

На основі даних оже-електронної спектроскопії окремих частинок порошку (діаметр зонduючого пучка <1 мкм) було встановлено, що ця фаза (γ -карбід) розміщується в поверхневих шарах частинок порошку. Вона являється практично безкисневою, а кількість вуглецю містить приблизно в два рази менше порівняно з SiC (в якості внутрішнього еталону по вуглецю використовували відношення величин піків $C_{\text{KII}}/\text{Si}_{\text{LIV}}$ в $\beta\text{-SiC}$). Рентгеноструктурні розрахунки в рамках структури типу FeSi з використанням

приведеного складу γ -фази показали, що найкращий результат ($R(I)=4,5\%$) був одержаний при розміщенні атомів кремнію в одній із позицій 4a і статистичним заповненням другої позиції 4a атомами кремнію і вуглецю (табл., мал.2). Ступінь заповнення складала відповідно 0,26 і 0,74. Таким чином, бруто-склад цієї фази відповідає формулі Si_5C_3 . Треба відзначити, що міжатомні відстані першої координаційної сфери в цій структурі (показані товстими



Мал.2. Розташування атомів в елементарній комірці γ -карбиду (проекція на (001)), дифрама вказано розтошування по висоті; 1-Si, 2-статистичне заповнення атомами C і Si.

лініями на мал.2) 2,35 і 2,43Å добре узгоджуються з ковалентним діаметром атома кремнію (2,34Å), але занадто великий відносно міжатомних відстаней Si-C в структурі SiC (1,89Å).

Враховуючи дані хімічного аналізу про вміст вуглецю в порошках кількість γ -фази повинна складати ~ 23 мас.%, проте, згідно даних дифрактометричного експерименту встановлено, що її кількість ~ 3 мас.% від $\beta\text{-SiC}$. Одночасно, абсолютна інтенсивність

Заповнення позицій (G), позиційні параметри (x) та ізотропні теплові фактори (B) в структурі γ -фази (пр.гр. P2₁3)

Тип атома	Позиція	G	x	B(Å ²)
Si	4a (x,x,x)	1,0	0,149	0,26
Si C	} 4a (x,x,x)	{ 0,26 0,74	0,851	0,1

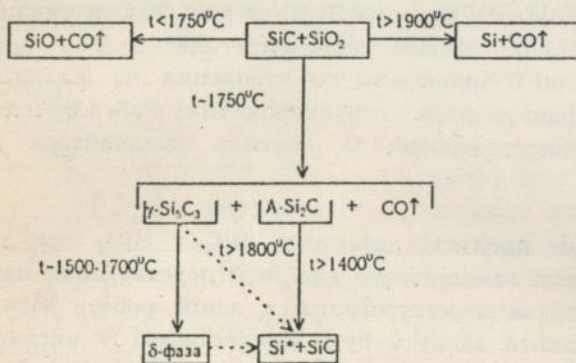
β -SiC після травлення порошку в КОН збільшилась на 10-15%. Разом ці результати свідчать на користь того, що кількість γ -фази в зразку -20мас.%, проте більша її частина знаходиться в аморфному стані. Особливості зйомки оже-спектрів не дозволяють говорити про точний склад аморфної компоненти і в загальному випадку він може відповідати формулі Si_xC, де $x \geq 2$. Таким чином, на відміну від існуючих уявлень взаємодія SiC з SiO₂ при температурах 1700-1800°C приводить до утворення не вільного кремнію, а невідомої раніше фази з структурою типу FeSi і брутто-складом Si₅C₃, причому основна її частина знаходиться в аморфному стані.

7. Перетворення продуктів взаємодії SiC з SiO₂ при їх нагріві. В цьому розділі представлено дані про перетворення при подальших термообробках зареєстрованих в даній роботі нових фаз. Одержані результати можуть бути представлені у вигляді схеми перетворень (мал.3).

На основі даних хімічного аналізу і оже-електронної спектроскопії показано, що аморфна складова являється нестійкою при нагріванні у вакуумі вже при температурі 1400°C. Так як зменшення вмісту аморфної фази не супроводжується утворенням нових фаз в матеріалі, чи переходом в γ -карбід (кількість γ -фази не збільшується) слід вважати, що вона розпадається на рівноважні продукти SiC і Si. Такий висновок підтверджується даними оже-спектроскопії. Дійсно, на відміну від оже-спектрів вихідного порошку, в даному випадку вся поверхня досліджуваних частинок по вмісту вуглецю відповідала тільки карбїду кремнію. В той же час відомо, що при термообробці вище 1200°C у вакуумі за рахунок інконгруентного випаровування стехіометричного карбїду кремнію, його поверхня збагачується вільним вуглецем. В нашому випадку

протікання такого процесу стримується підвищенням парціального тиску кремнію, що виділяється при перетворенні $A-Si_xC$. Одержані результати знаходяться у відповідності з роботами, де показано, що аморфні плівки складу $\sim Si_2C$ переходять в рівноважні продукти $\beta-SiC$ і Si .

Щоб знизити швидкість випаровування кремнію і тим самим зберегти вільний кремній в матеріалі, в інертному середовищі було проведено гаряче пресування зразка, що містив поряд з SiC $A-Si_xC$ і $\gamma-Si_5C_3$, при температурі $\sim 2000^\circ C$. Після такої термообробки дифрактометрично було зареєстровано в якості додаткової фази кремній з алмазоподібною структурою ($a=5,43\text{\AA}$). Утворення вільного кремнію при нагріванні зразків, що містять в своєму складі $A-Si_xC$ і $\gamma-Si_5C_3$ безпосередньо вказують на те, що в певних умовах ці карбіди можуть бути проміжною ланкою на шляху відновлення Si при взаємодії SiC з SiO_2 .



Мал.3. Схема реакцій взаємодії SiC з SiO_2 та послідовних перетворень відповідних продуктів при їх нагріві. Пунктирні лінії вказують імовірний хід реакції розпаду фаз (*-при термообробках у вакуумі кремній повністю випаровувався).

які були проіндиційовані в рамках гексагональної ($a=6,77$ $c=4,77\text{\AA}$) чи ромбічної (в одному із можливих варіантів $a=2,93$, $b=3,39$, $c=4,77\text{\AA}$, який відповідає чотирьохкратному зменшенню об'єму гексагональної елементарної комірки) структури. Враховуючи високу чистоту досліджуваних зразків по домішках, зареєстрована фаза може являти собою невідомий карбід кремнію (δ). Індиційовання в рамках гексагональної сингонії показало, що згідно умов погасання (відсутні відбиття типу $hhl - l=2n$, $h0l - l=2n$) кристалічна структура такої фази може відповідати просторовим

На відміну від аморфної складової $A-Si_xC$, кристалічна фаза $\gamma-Si_5C_3$ зберігалась після термообробки у вакуумі при температурі $1400^\circ C$, а подальші витримки при температурах $1500-1700^\circ C$ приводять до її перетворення в іншу, невідому раніш фазу. Її дифракційний спектр складався з 8 інтерференційних піків,

групам Р6/мсс чи Р6сс, проте обмежений набір відбиттів і їх слабка інтенсивність не дозволили провести надійних структурних розрахунків. При більш високих температурах (1800⁰С) перехід γ -карбіду в δ не реалізується і після деякої витримки фіксується його зникнення. Найбільш імовірним шляхом розкладу γ -карбіду являється, як і в випадку $A-Si_xC$, утворення стабільних фаз SiC і Si (мал.3).

ВИСНОВКИ.

1. Карбід кремнію, одержаний низькотемпературною ($t < 1750^{\circ}C$, аргон) карботермічною взаємодією SiO_2 з вуглецем в умовах надлишку діоксиду кремнію із шихти приготовленої по розчинній технології знаходиться в структурі β -SiC в якій присутні дефекти упаковки типу деформаційних. Для описання такої дефектності запропонована модель змішаного $2H+3C$ стану структури і одержана добра відповідність експериментальних і теоретично розрахованих дифракційних профілів. В рамках такої моделі карбід кремнію у вихідному порошку являє собою β -SiC, що містить у своєму об'ємі ~15% кластерів з гексагональною періодичністю щільноупакованих шарів.

2. Після термообробки вихідного порошку (дефектний β -SiC+ SiO_2) у вакуумі в області температур 1500-1800⁰С карбід кремнію має практично бездефектну структуру β -SiC. З ростом температури дефектність зменшується і після відпалу при 1800⁰С карбід кремнію має досконалу структуру β -SiC.

3. У відповідності з даними термодинамічних розрахунків взаємодія у вакуумі дисперсних порошоків SiC, які містять у своєму складі невелику кількість SiO_2 (менше 10мас.%, зберігається після синтезу дисперсних порошоків карбіду кремнію) при температурі 1600⁰С приводить до утворення продуктів $SiO_{лар}$ і CO, а при температурі 1900⁰С до утворення конденсованого кремнію і CO. Враховуючи, що під час реакції в області низьких температур (1600⁰С) утворюються газоподібні складові, такі умови можуть бути використані для рафінування порошоків SiC від домішок SiO_2 .

4. На відміну від існуючих уявлень при взаємодії SiC з SiO_2 у вакуумі при температурах ~1750⁰С реалізується не вільний кремній, а невідома раніше карбідна фаза (γ -карбід) з приблизним брутто-складом Si_5C_3 . Основна частина γ -карбіду (~20мас.%) знаходиться в аморфному стані ($A-Si_xC$, де $x \geq 2$) і лише значно

менша його частина (~3мас.%) у вигляді кристалічної фази з структурою типу FeSi. Вказана фаза утворюється на поверхні частинок кубічного β -SiC.

5. При нагріванні порошоків карбиду кремнію, які містять окрім β -SiC в якості додаткової фази карбід з пониженням вмістом вуглецю (γ -Si₅C₃), в інтервалі температур 1500-1700⁰C утворюється невідомий раніше карбід δ .

6. При нагріванні у вакуумі порошоків, які являють собою β -SiC (основна фаза), карбід γ -Si₅C₃ та аморфну складову приблизно того ж складу, нижче 1400⁰C аморфна фаза розпадається на карбід β -SiC і Si, в інтервалі 1500-1700⁰C спостерігається перехід γ -Si₅C₃ в δ -карбід, а при температурах вище 1800⁰C-розпад γ -Si₅C₃ без його переходу в δ -фазу.

7. В частковому випадку нагрівання при 2000⁰C встановлено, що A(γ) карбід виступає у ролі проміжного стану на шляху відновлення Si при взаємодії SiC з SiO₂.

8. Запропонована методика аналізу порошоків дифракційних даних для щільноупакованих структур з порушенням чередування шарів. Вона ґрунтується на машинному розрахунку дифракційного спектру від передбачуваної структурної моделі з наступним порівнянням вирахованих і експериментальних даних. Розроблена програма, яка дозволяє прямим розрахунком одержувати дифракційний профіль дефектної щільноупакованої структури.

Основні положення дисертації опубліковано у роботах:

1. Хаєнко Б.В., Прилуцький Э.В., Карпец М.В., Михайлик А.А., Бритун В.Ф. Фаза со структурой FeSi в термообработанных порошках карбида кремния// Доклады АН Украины. -1994. -N8. - С. 94-97.
2. Хаєнко Б.В., Прилуцький Э.В., Михайлик А.А., Карпец М.В., Крайников А.В. Состояние и кристаллическая структура продуктов взаимодействия SiC с SiO₂// Неорганические материалы. -1995. - т.31. -N3. -С.327-332.
3. Хаєнко Б.В., Прилуцький Э.В., Михайлик А.А., Карпец М.В. Образование новой фазы при нагреве продуктов взаимодействия SiC с SiO₂// Порошковая металлургия. -N9/10. -С.26-28.
4. Хаєнко Б.В., Прилуцький Э.В., Михайлик А.А., Карпец М.В., Крайников А.В. Продукты взаимодействия карбида кремния с диоксидом кремния и их превращения при последующих

термообработках// Тезисы докладов III Черкасского семинара стран содружества по актуальным вопросам диффузии, фазовых и структурных превращений в сплавах. -Сокирне. -1995. -С.76.

5. Khaenko B.V., Prilutsky E.V., Mikhailik A.A., Karpets M.V. New Si_5C_3 Type Silicon Carbides and Their Crystal Structure: Collected Abstracts of the International Conference on X-Ray Powder Diffraction Analysis of Real Structure of Matter. Liptovsky Mikulas, Slovakia, August 21-25, 1995// Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology. -1995. -v.2. -N1. -P.68.

Summary

Mikhailik A.A. Phase state and crystal structure of products obtained by reaction of silicon carbide with SiO_2 .

The thesis as manuscript for competition on a candidate's degree (Ph.D.) on physics and mathematics with speciality in solid state physics - 01.04.07. Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, 1996.

Results of experimental investigations of the products of the interaction between silicon carbide and SiO_2 fine powders at the temperature range of 1500-1900°C and an influence of excessive reagent in starting mixture on the crystal state of silicon carbide (SiC) prepared by carbothermic synthesis are defended which were published in 5 scientific papers. In contrast to existent knowledge it is found that the products of the interaction between SiC and SiO_2 at 1750°C are carbides having composition approximately Si_2C and not free silicon. One of them is amorphous ($\text{A-Si}_x\text{C}$, $x \geq 2$) and the other has crystal state ($\gamma\text{-Si}_5\text{C}_3$, sp. gr. $\text{P}2_13$, $a=4.523\text{\AA}$). In some conditions such carbides can be as intermediate stage in reduction of free silicon from SiC by SiO_2 . The $\beta\text{-SiC}$ prepared by carbothermic method with SiO_2 excess condition has deformation type stacking faults.

Аннотация

Михайлик А.А. Состояние и кристаллическая структура продуктов взаимодействия карбида кремния с SiO_2 .

Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07-физика твердого тела, Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, 1996.

Защищаются результаты экспериментальных исследований продуктов взаимодействия карбида кремния с SiO_2 после термообра-

боток соответствующих дисперсных порошков в температурном интервале 1500-1900⁰С, а также влияние избыточного компонента в исходной шихте на состояние кристаллической структуры карбида кремния при его синтезе путем взаимодействия SiO₂ с углеродом, опубликованные в 5 работах. Установлено, что взаимодействие SiC с SiO₂ при температурах ~1750⁰С в отличие от существующих представлений приводит к образованию не свободного кремния, а к неизвестным ранее карбидам кремния, имеющим пониженное содержание углерода по сравнению с SiC, которые находятся в аморфном A-Si_xC (x≥2) и кристаллическом γ-Si₅C₃ (пр.гр. P2₁3, a=4,523Å) состоянии. Эти карбиды могут выступать промежуточным звеном на пути образования свободного кремния. Карботермический синтез карбида кремния в условиях избытка SiO₂ приводит к образованию β-SiC с дефектами упаковки типа деформационных.

Ключові слова: карбід кремнію, кремній, дисперсні порошки, кристалічна структура, дефекти упаковки.



Підп. до друку 17.04.1996 р. Формат 60x84/16. Папір офс.
друк. офс. Умов. друк. л. 1,37. Умов. фарб.-відб. 1,3
Обл.-вид. л. 1,0. Тираж 100 прим. Зам. 312

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252660 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.