

Взаимодействие фторуглерода с моноокисью кремния и процессы образования нанонитей SiC

© Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нацекин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: east@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 6 апреля 2020 г.
В окончательной редакции 12 апреля 2020 г.
Принята к публикации 12 апреля 2020 г.

При изучении процессов термической карбонизации монооксида кремния в присутствии нестехиометрического монофторида углерода было обнаружено, что повышение температуры отжига смесей порошков SiO и CF_x в квазизамкнутом объеме до 1000 °С и выше ведет к выделению нитевидных нанокристаллов SiC. Проведенные исследования показали, что параллельно с известным процессом кристаллизации нанонитей SiC в результате взаимодействия паров SiO с угарным газом в их образовании принимает участие неопианное ранее взаимодействие CO с газофазным дифторидом кремния SiF₂. При температурах ниже 1200 °С эта реакция оказывается доминирующей, давая наибольший вклад в выход нанонитей SiC.

Ключевые слова: образование нанонитей (вискеров) карбида кремния, моноокись кремния, фторуглерод, газофазный дифторид кремния.

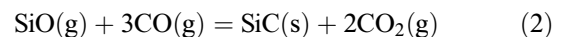
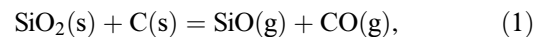
DOI: 10.21883/FTP.2020.08.49647.9402

1. Введение

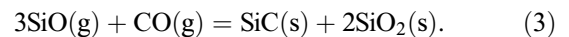
Одномерные нанокристаллы (вискеры) карбида кремния обладают уникальными прочностными характеристиками, высокой химической и термической стабильностью, а также проявляют свойства широкозонного полупроводника и пьезоэлектрика. Все это делает их перспективным материалом для разнообразных технических применений. Так, SiC-нанонити успешно используются как упрочняющая добавка в керамических и металлокерамических композитах [1]. В последнее время появляются многочисленные исследования, демонстрирующие возможность применения их для изготовления полевых эмиттеров, суперконденсаторов, полевых транзисторов, датчиков давления, фотокатализаторов, супергидрофобных покрытий и т.д. [2]. Недавно было опубликовано сообщение о кремниевом материале Advano для анодов Li-ионных аккумуляторов, содержащем нанонити карбида кремния, которые, как утверждают авторы, обеспечивают механическую стабильность композита при изменении объема кремниевых частиц в процессе литирования и делитирования [3].

Существует множество методов газофазного синтеза карбида кремния, обеспечивающих образование нанонитей, в которых используется совместный высокотемпературный пиролиз различных кремний- и углеродсодержащих соединений [2,4,5]. Однако наиболее простым методом получения SiC-нанонитей является карботермическое восстановление SiO₂, что также требует достаточно высоких температур 1300–1700 °С [6–9]. При этом предполагается, что SiO₂ первоначально восстанавливается до монооксида кремния SiO, переходящей при этих температурах в газовую фазу и реагирующей затем с выде-

ляющейся в том же процессе моноокисью углерода CO:



и(или)



В зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры в конденсирующемся из газовой фазы продукте кроме карбида кремния может присутствовать и двуокись кремния.

Протяженные SiC-нанонити образуются, как правило, по механизму пар–жидкость–твердое тело (VLS) в присутствии на субстрате микрокапель расплава–катализатора, активно абсорбирующего из паровой фазы молекулы реагентов (SiO и CO). При достижении критической величины пересыщения жидкой фазы зародившийся на границе с субстратом кристаллит SiC продолжает свой рост уже однонаправленно. Это происходит вдоль выделенного кристаллографического направления ($\langle 111 \rangle$ или $\langle 0001 \rangle$ для гексагональных политипов), соответствующего ростовой поверхности с минимальной величиной свободной поверхностной энергии [10]. В случае карбида кремния тот же фактор выраженной анизотропии свободной поверхностной энергии граней кристалла иногда оказывается достаточным для формирования нанонитей из первичных зародышей и без участия жидкофазного катализатора, непосредственно по механизму пар–твердое тело (VS) [2,11]. Тем не менее скорости роста и аспектные отношения длины к диаметру у таких кристаллов оказываются существенно меньше, чем у выросших по VLS-механизму.

Недавно для получения композитного Si–C-анодного материала для литий-ионных аккумуляторов нами бы-

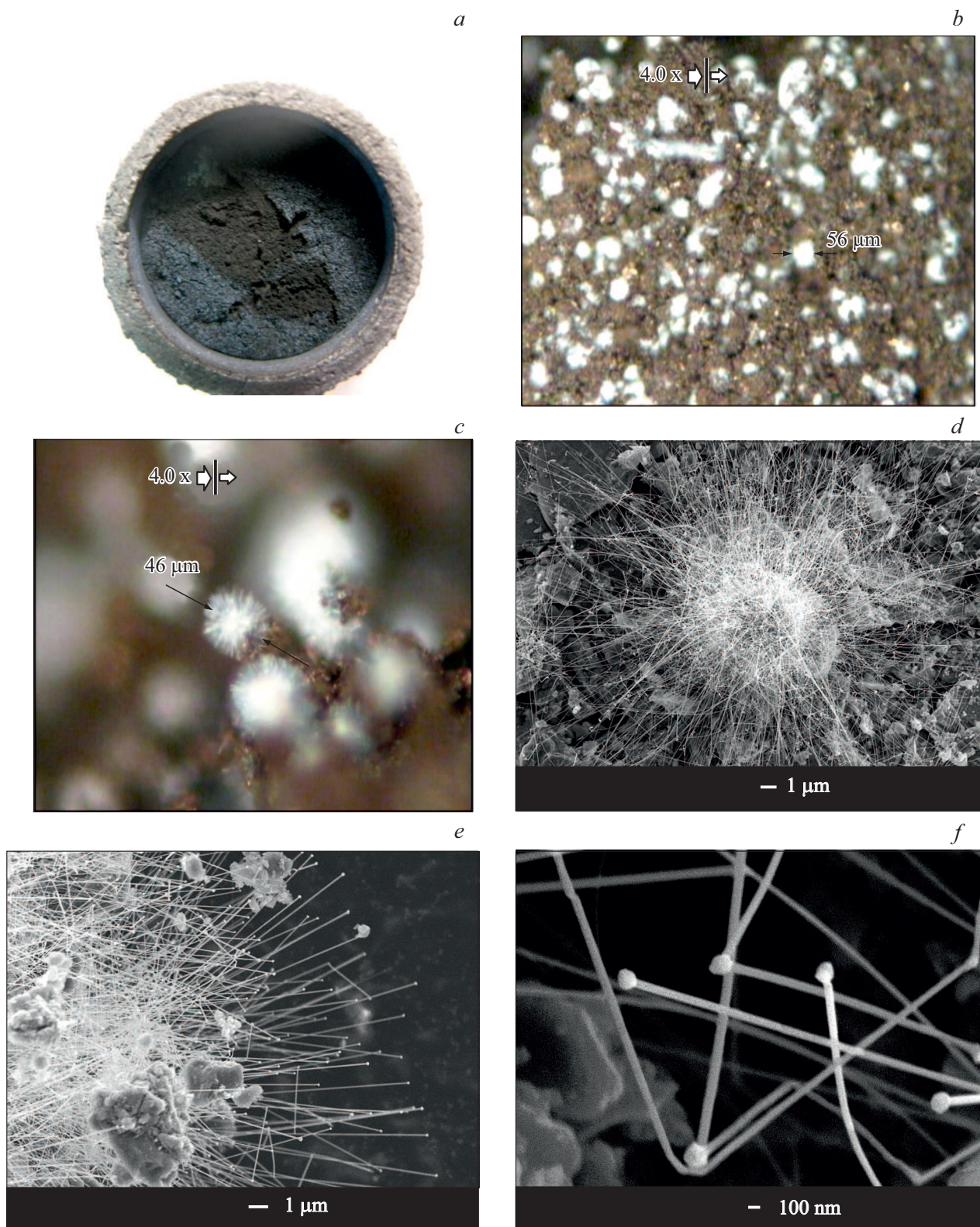


Рис. 1. Нанонити, образовавшиеся при отжиге смеси порошков $\text{SiO} + \text{CF}_{0.8} = 40 + 60$ вес% при 1150°C : *a* — в виде голубого налета (на фото — в круглой графитовой кассете, где в центральной части верхний слой порошка удален); *b, c* — оптические изображения области с голубым налетом при разном увеличении; *d, e* и *f* — SEM-изображения „ежика“ и отдельных нанонитей.

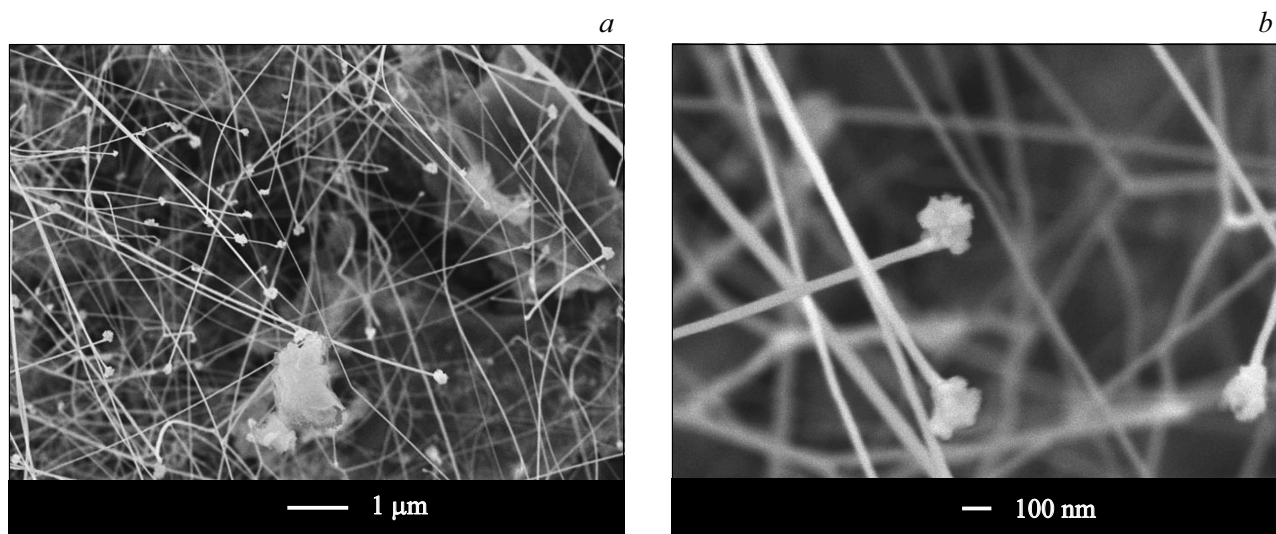


Рис. 2. Нанонити, образовавшиеся на поверхности таблеток, изготовленных из смеси $\text{SiO} + \text{CF}_{0.8} = 70 + 30$ вес%. На конце нитей наросты неправильной формы, состоящие из нескольких более мелких частиц.

ло предложено проводить карбонизацию частиц нанодисперсного кремния путем совместного отжига с нестехиометрическим монофторидом углерода CF_x при относительно низких температурах ($460\text{--}800^\circ\text{C}$) [12,13]. Было также показано, что дополнительный отжиг полученного композита при более высокой температуре ($\geq 1100^\circ\text{C}$) ведет к образованию на кремниевых частицах карбида кремния кубической модификации [14]. В настоящей работе при изучении аналогичных процессов карбонизации монооксида кремния фторуглеродом с последующим высокотемпературным отжигом мы обнаружили, что в конечном продукте появляются нанонити карбида кремния. Проведенные исследования показали, что наряду с известными процессами образования нанонитей SiC согласно реакциям (1)–(3), в присутствии образующихся фторидов кремния рост нанонитей развивается также за счет взаимодействия монооксида углерода с дифторидом кремния (SiF_2). При температурах ниже 1200°C такая реакция становится основной и протекает с существенно большим выходом.

2. Исходные материалы и методика исследований

Исходным материалом служил порошок фторуглерода состава $\text{CF}_{0.8}$ (Галополимер) с размером частиц $0.3\text{--}5$ мкм, который смешивали с порошком монооксида кремния SiO марки ОСЧ (размер частиц $80\text{--}200$ мкм) или с SiO_2 в форме аэросила (размер частиц ~ 10 нм). Порошки, взятые в нужной весовой пропорции, измельчали и тщательно перемешивали в агатовой ступке. Из полученных смесей путем холодной компрессии при давлении 180 МПа изготавливали таблетки диаметром 10 мм. Таблетка или навеска из смеси порошков по-

мещалась в графитовую кассету с плотно прилегающей крышкой (квазизамкнутый объем) и отжигалась в кварцевой трубе, продуваемой чистым аргоном. В режиме медленного нагрева скорость повышения температуры равнялась 3.3 град/мин, в случае быстрого — ~ 100 град/мин; выдержка при максимальной температуре составляла 1 ч.

Исследования структуры и состава продуктов проводились с помощью оптического микроскопа Nikon в режиме темного поля, растрового электронного микроскопа (SEM) JSM 7001F (JEOL, Япония), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа (EDX) INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Англия). Для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) использовался микроскоп JEM 2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. После измельчения и диспергирования образца в ультразвуковой ванне взвешенные частицы улавливались медной сеткой, покрытой пленкой графеноподобного углерода. Рентгенодифракционные исследования проводились на порошковом дифрактометре D2 Phaser, Bruker (CuK -излучение). Дифрактограммы анализировались с использованием программы DIFFRAC.EVA и встроенной базы данных порошковой дифрактометрии „Powder Diffraction File ICCD PDF-2 release“ [15].

3. Образование нанонитей

При изучении продуктов отжига смесей $\text{SiO} + \text{CF}_{0.8}$ было обнаружено, что высокотемпературный отжиг ($> 1100^\circ\text{C}$) приводит к появлению голубого налета на поверхности порошка или предварительно спрессованных таблеток (рис. 1, а). При ближайшем рассмотрении стало понятно, что этот налет состоит из дискретных образований в виде „ежиков“, диаметром $40\text{--}60$ мкм

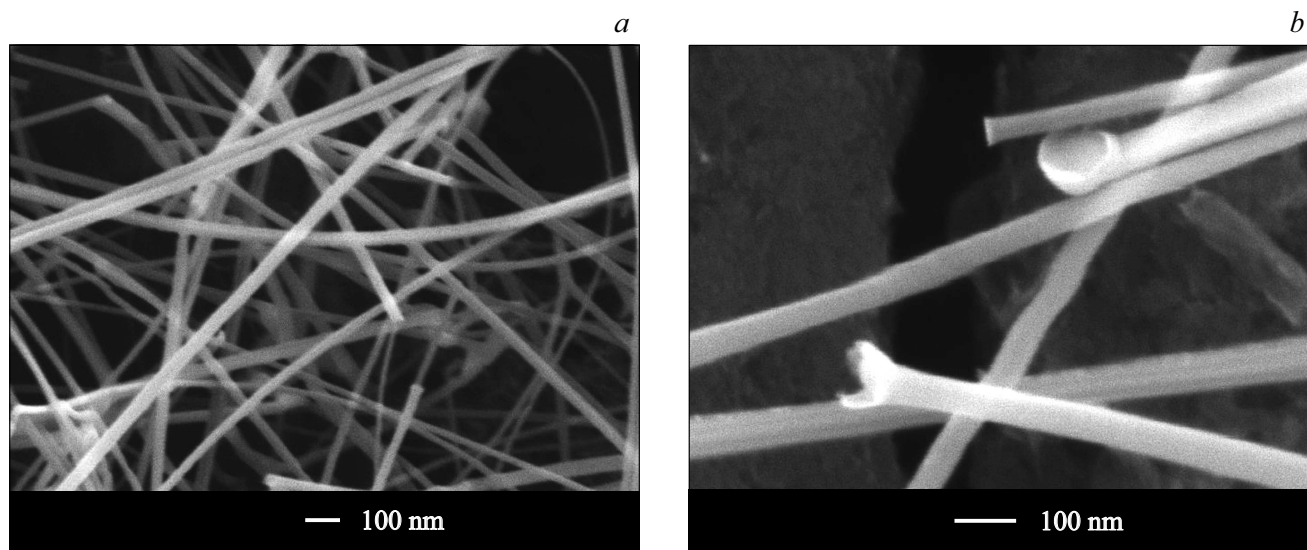


Рис. 3. SEM-изображения нанонитей после обработки: *a* — в водном растворе HF (1:1) 16.5 ч; *b* — в парах HF 5.5 ч.

(рис. 1, *b, c*), образованных скоплениями прямых или изогнутых нанонитей диаметром 12–55 нм и длиной до 20 мкм, исходящих из общего центра (рис. 1 *d, e, f*).

Эксперименты показали, что повышение температуры отжига способствует увеличению плотности выделений и количества нанонитей. На конце каждой нанонити присутствует сферический нарост (рис. 1, *e, f*) или нарост более сложной формы (рис. 2). Наличие шарика на конце нанонити свидетельствует о том, что образование нитей происходит по VLS-механизму, хотя никаких специальных каталитических добавок мы не вводили. В результате обработки в плавиковой кислоте или в ее парах сами нити не изменяются, тогда как шарики на их концах исчезают или частично разрушаются (рис. 3). Все это позволяет думать, что наблюдаемые шарики образованы каплями силикатного расплава.

Исходные таблетки из смеси SiO + CF_{0.8} и прошедшие термообработку при температуре 1000 и 1150°C были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. На рис. 4 приведены полученные рентгенограммы, свидетельствующие о появлении в результате высокотемпературного отжига выделений карбида кремния кубической модификации β -SiC (JCPDS № 00-029-1129), суммарный объем которых увеличивается с повышением температуры. Наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы могут быть соотнесены как с нанонитями, так и с компактными формами кристаллитов карбида кремния.

ТЕМ-исследования выделенных из продуктов отжига нанонитей SiC показали, что они имеют кристаллическую структуру (см. рис. 5) и в большинстве своем состоят из чередующихся микроскопических фрагментов кубической и гексагональных фаз. В пределах таких фазовых фрагментов часто обнаруживаются дефекты упаковки и двойниковые границы, ориентированные в плоскости ортогонального направлению роста нанонити. Реже встречаются нанонити с протяженными участками,

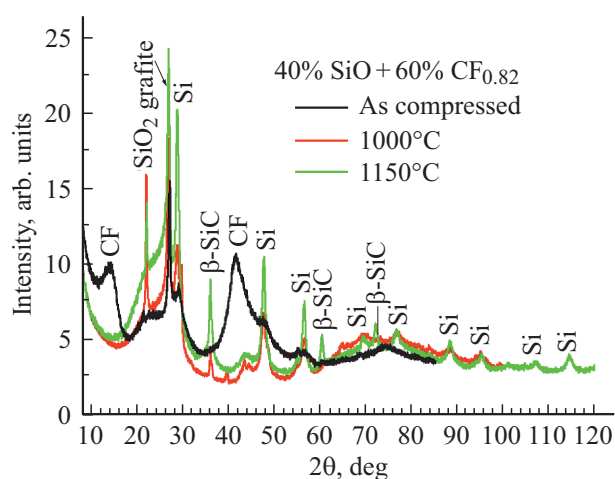


Рис. 4. Рентгенограмма таблетки до и после отжига при $T = 1000$ и 1150°C .

не содержащими таких дефектов. На ТЕМ-изображениях высокого разрешения (рис. 5, *b*) выявляются системы плоскостей, ориентированных параллельно, перпендикулярно и под углом $\sim 20^\circ$ к оси висера (угол между направлением $\langle 111 \rangle$ в кубической решетке β -SiC и семейством неортогональных ему плоскостей $\{111\}$ 19.47°). По этим изображениям были измерены межплоскостные расстояния, которые составили 2.63, 2.51 и 2.51 Å, соответственно. Межплоскостное расстояние $d = 2.518$ Å встречается во многих поли типах SiC и может принадлежать как кубической β -SiC, плоскости $\{111\}$, (JCPDS № 00-029-1129), так и гексагональной фазе (JCPDS № 00-029-1131). Причем в гексагональной фазе $6H$ этим расстоянием характеризуются два различных семейства плоскостей: $\{1012\}$ и $\{0006\}$. Межплоскостное расстояние $d = 2.63$ Å не может принадлежать кубическому

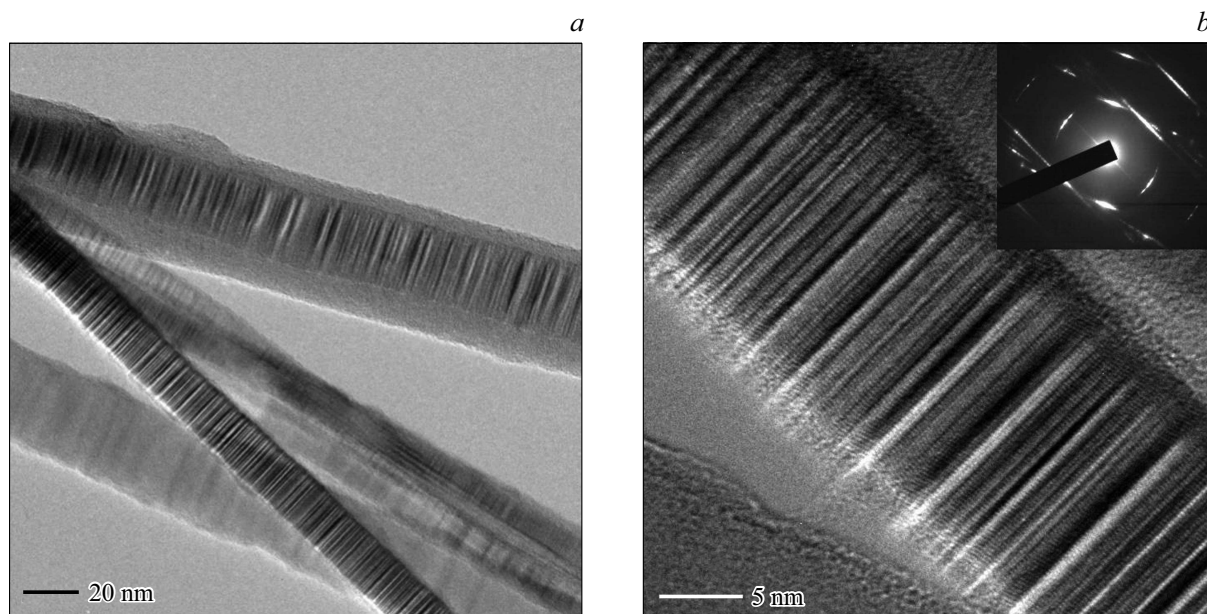


Рис. 5. ТЕМ-изображения: *a* — нанонитей с аморфной оболочкой и без нее; *b* — нанонить с чередованием фрагментов различной фазовой принадлежности и дефектами упаковки. Соответствующая ей дифракционная картина представлена на вставке.

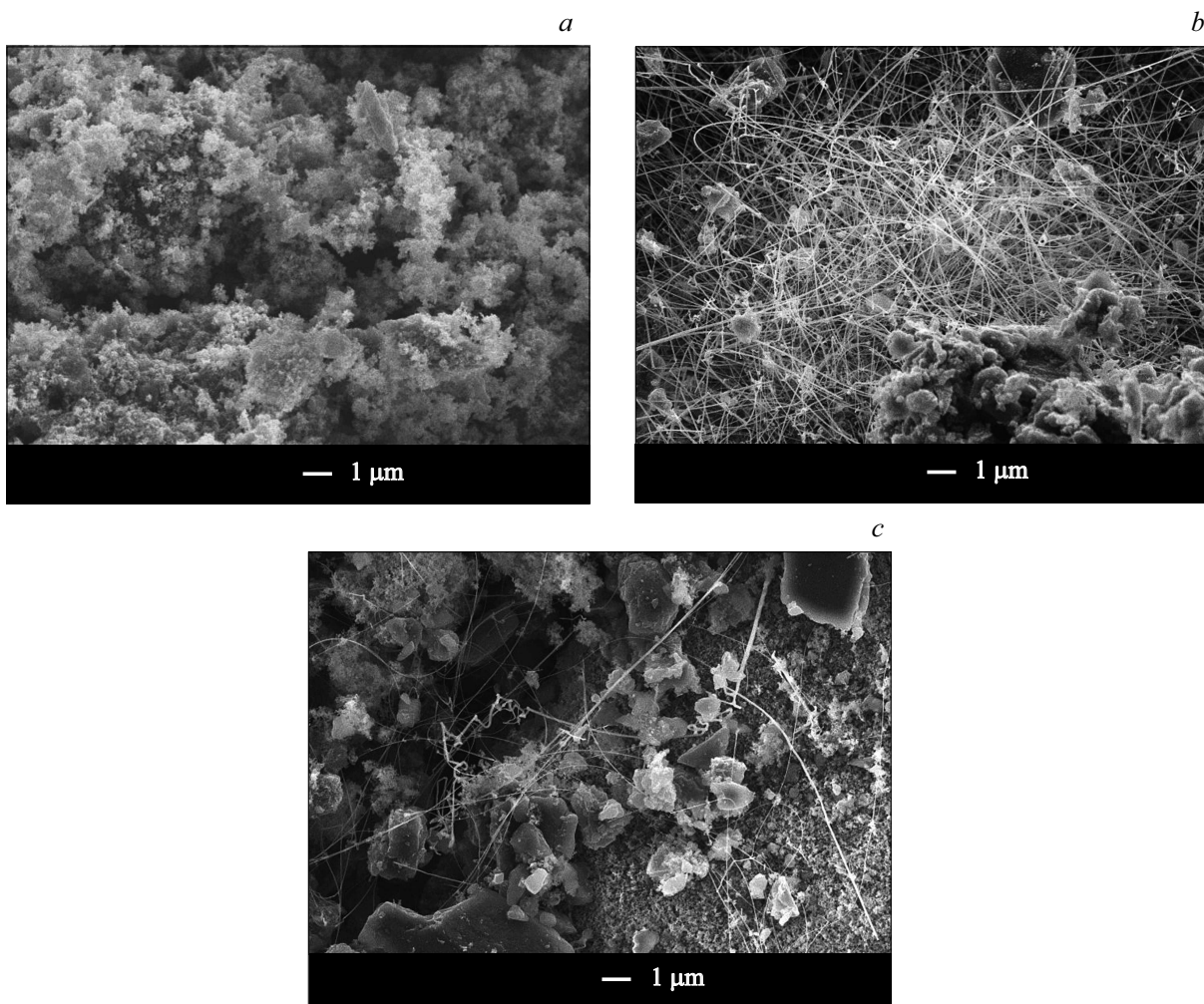


Рис. 6. SEM-изображения смеси фторуглерода с различными кремниевыми компонентами после отжига при $T = 1200^{\circ}\text{C}$: *a* — Si + CF_{0.8} (29 + 71 вес%); *b* — SiO + CF_{0.8} (49 + 51 вес%); *c* — SiO₂ + CF_{0.8} (47 + 53 вес%).

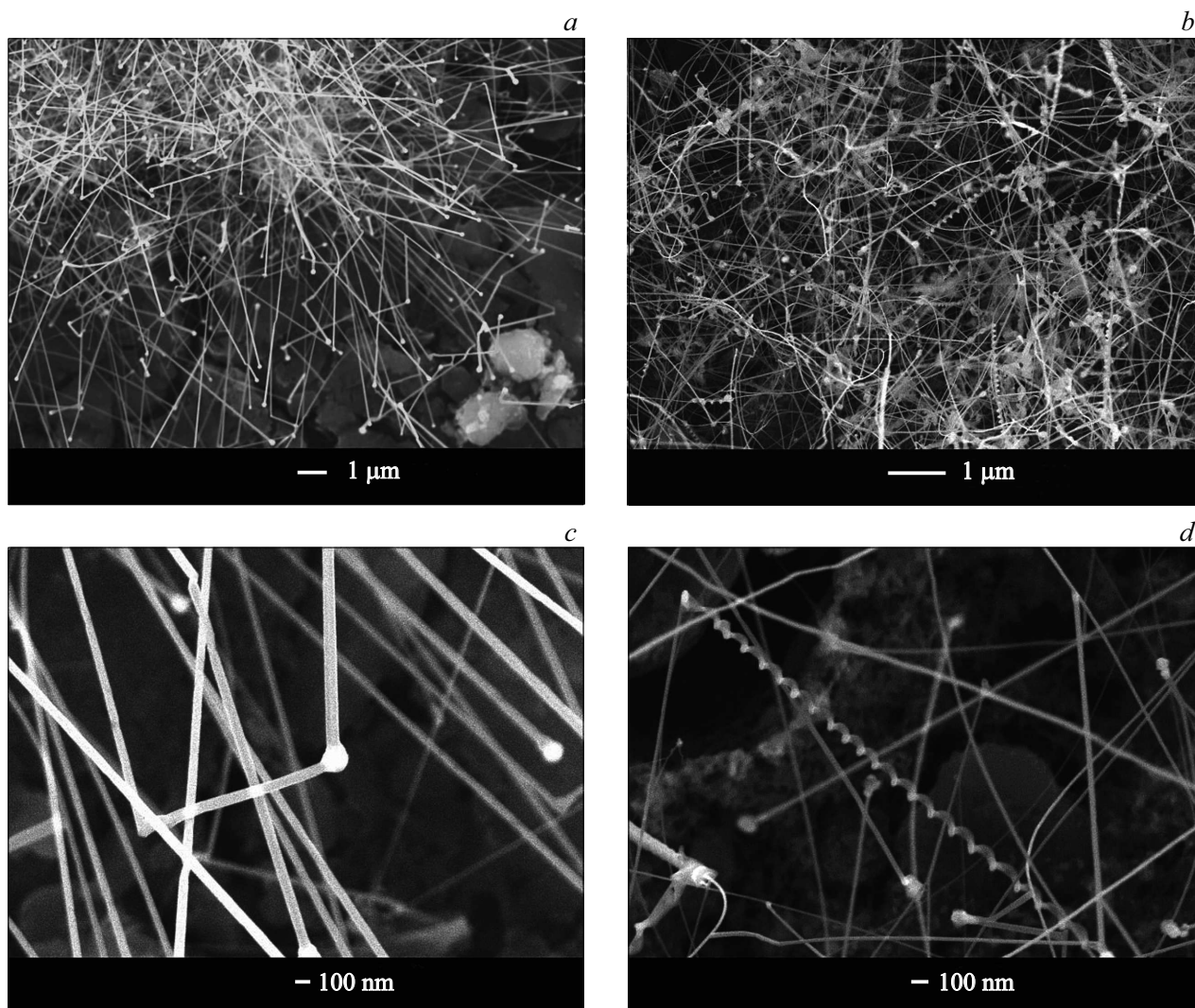


Рис. 7. Форма нанонитей, образовавшихся на поверхности отожженных таблеток, содержащих $\text{CF}_{0.8}$ с 30 мол% SiO (*a, c*) и с 30 мол% SiO_2 (*b, d*). Отжиг проводился в два этапа: первоначально с использованием медленного нагрева до 800°C , а затем при быстром нагреве до 1150°C .

политипу SiC , при этом достаточно хорошо совпадает с межплоскостным расстоянием для плоскостей $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ в политипе $6H\text{-SiC}$.

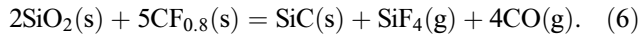
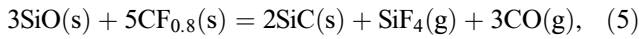
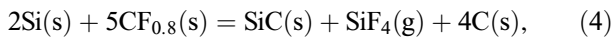
На картинах электронной дифракции, полученных от нанонитей, рефлексы обратной решетки представляют собой тяжи, которые возникают из-за дефектов упаковки. Такая размазанность узлов обратной решетки затрудняет точные измерения углов между ними. Тем не менее по дифракционным картинам дополнительно было выявлено еще несколько межплоскостных расстояний: 2.40, 2.02, 1.85 и 1.39 Å, которые могут быть приписаны политипу $6H\text{-SiC}$ и подобным ему с гексагональной структурой (например, $4H\text{-SiC}$, $2H\text{-SiC}$), однако при этом нельзя полностью исключать наличие других политипов. Боковые поверхности нанонитей выглядят ровными, не имеющими выступов, которые могли бы образовываться на стыках сформировавшихся плоскостей с различающимися индексами Миллера. Следует также отметить,

что некоторые из нитей покрыты аморфной оболочкой, присутствие которой заметно не сказывается на наличии фазовых фрагментов и плотности дефектов упаковки (рис. 5, *a*). Появление такой оболочки можно, по-видимому, связать с локальными и(или) временными вариациями соотношения в газовой фазе реагирующих компонентов SiO и CO . Как следует из стехиометрии реакций (2) и (3), этим соотношением должна определяться вероятность совместного осаждения SiC и SiO_2 .

4. Взаимодействие фторуглерода с кремнием и его оксидами

Мы проследили за появлением нанонитей SiC при отжиге в одинаковых условиях фторуглерода с Si , SiO и SiO_2 . Для этого использовались гомогенизированные смеси из порошков компонентов, взятых в соотноше-

ниях, отвечающих стехиометрии соответствующих суммарных реакций:

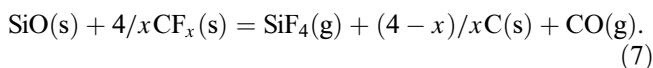


На рис. 6 показано изображение поверхности смесей после отжига при 1200°C, на которых видно, что в случае кремния, когда в продуктах взаимодействия нет монооксида углерода, нанонити не образуются. При сравнении продуктов реакций фторуглерода с SiO и SiO₂ видно, что наибольшее количество нанонитей появляется из смеси, содержащей моноокись кремния. Более детальное изучение нанонитей, сформировавшихся в системах (CF_{0.8} + SiO) и (CF_{0.8} + SiO₂), показало, что по своей морфологии выросшие нанонити несколько различаются. Из рис. 7 видно, что в случае с SiO нити SiC прямолинейные и более толстые, чем в варианте с SiO₂, где они заметно тоньше и часто вырастают изогнутыми, а некоторые даже скрученными в спираль.

Дальнейшие эксперименты проводились с моноокисью кремния, как наиболее продуктивным прекурсором. При этом было отмечено, что увеличение доли SiO в исходных смесях приводит к возрастанию количества выделений SiC в виде скоплений нанонитей („ежиков“). Рассмотрим более подробно химические процессы, приводящие к образованию SiC-нанонитей при взаимодействии SiO с фторуглеродом.

5. Разложение монофторида углерода и низкотемпературная карбонизация SiO

Взаимодействие нестехиометрического монофторида углерода CF_x с SiO начинается уже при относительно низкой температуре, < 500°C, и протекает экзотермически, так что при быстром нагреве может сопровождаться взрывом. Поэтому, начиная с 400°C, использовался медленный нагрев смесей. В интервале температур до 1000°C конечным твердофазным продуктом последовательно протекающих в системе процессов оказывается лишь элементарный углерод. Суммарное уравнение происходящих реакций может быть записано следующим образом:



Начальным этапом этого процесса служит термическое разложение твердофазного монофторида углерода с выделением активных молекул летучих фторидов углерода:

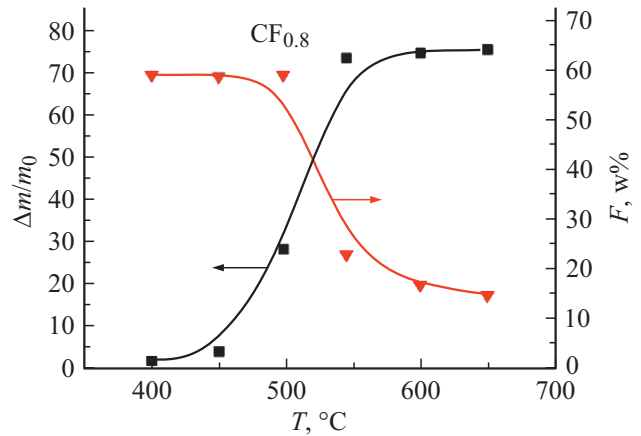
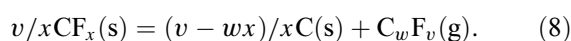
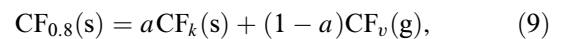


Рис. 8. Потеря массы и изменение содержания фтора в таблетке из фторуглерода CF_{0.8} в зависимости от температуры.

По изменению массы и состава отдельно взятого фторуглерода в процессе его термической диссоциации при различных температурах можно определить средний состав выделяющихся газообразных молекул C_wF_v. На рис. 8 приведена зависимость, из которой следует, что степень диссоциации твердофазного CF_x резко возрастает в диапазоне T = 450–600°C. Для T > 600°C зависимость потери массы CF_{0.8} от температуры выходит на полочку при значениях Δm/m₀ ~ 75%. Следует обратить внимание, что при этом в твердом продукте диссоциации все еще содержится до 15 вес% фтора (10 ат% F). Усредненное соотношение фтора к углероду в выделившихся газообразных продуктах диспропорционирования оценивалось в соответствии с уравнением



где $a = n_{\text{CF}_k} / n_{\text{CF}_{0.8}} = m_f \mu_0 / m_0 \mu_f$, где μ_0 и μ_f — приведенные молекулярные массы формульной единицы исходного и оставшегося фторуглеродов, m_0 и m_f — их исходный и конечный вес. Если Δm/m₀ относительная убыль веса отожженного CF_{0.8}, то $a = (1 - \Delta m/m_0)\mu_0/\mu_f$ и $v = (0.8 - ak)/(1 - a)$. Согласно полученным данным для 650°C, Δm/m₀ = 0.76 и k = 0.11, откуда a = 0.48 и v = 1.49. Соответственно, в летучих продуктах термической диссоциации CF_{0.8} должны доминировать молекулы с 1 ≤ v ≤ 2, т.е. C₂F₂, C₃F₄ и C₂F₄.

Аналогичные температурные зависимости убыли суммарной массы компонентов и снижения содержания в них фтора для реакции монооксида кремния со фторуглеродом приведены на рис. 9. Несмотря на то что температурный интервал резкого изменения массы и состава смеси примерно тот же, что и в случае чистого CF_{0.8}, очевидно, что в присутствии SiO реакция начинается при более низкой температуре. Так, при 400°C Δm/m₀ уже отличается от нуля, а температура, соответствующая половине максимальной потери массы Δm/2m₀, смещена к меньшим значениям на 24° от 506 до 482°C. Следует обратить внимание на то, что для T = 650°C, даже с

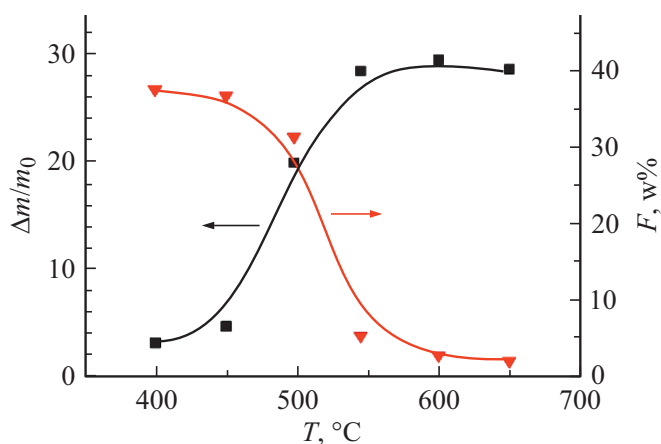


Рис. 9. Потеря массы и изменение количества фтора в твердой фазе в зависимости от температуры отжига таблеток $\text{SiO} + \text{CF}_{0.8}$ (70 + 30 вес%).

учетом наличия в анализируемом продукте непрореагировавшей SiO , количество фтора, остающееся в твердой фазе, явно меньше, чем при разложении чистого фторуглерода. Это свидетельствует об активности протекания уже при этих, относительно невысоких, температурах термодинамически обусловленных процессов, в которых углерод и кремний обмениваются между собой атомами фтора и кислорода.

Из материального баланса реакции (7), где $x = 0.8$, а SiO взята в избытке и составляет 70 вес% (59.4 мол%) следует расчетное значение $\Delta m/m_0 = 29.13\%$, что хорошо согласуется с экспериментом, который дает $\Delta m/m_0 = 29.3\%$. Из графиков рис. 8 и 9 следует, что при $T < 650^\circ\text{C}$ углерод, образующийся в результате диспропорционирования чистого $\text{CF}_{0.8}$, а также находившегося в смеси с монооксидом кремния, все еще содержит остаточный фтор, несмотря на то что во втором случае концентрация фтора значительно ниже.

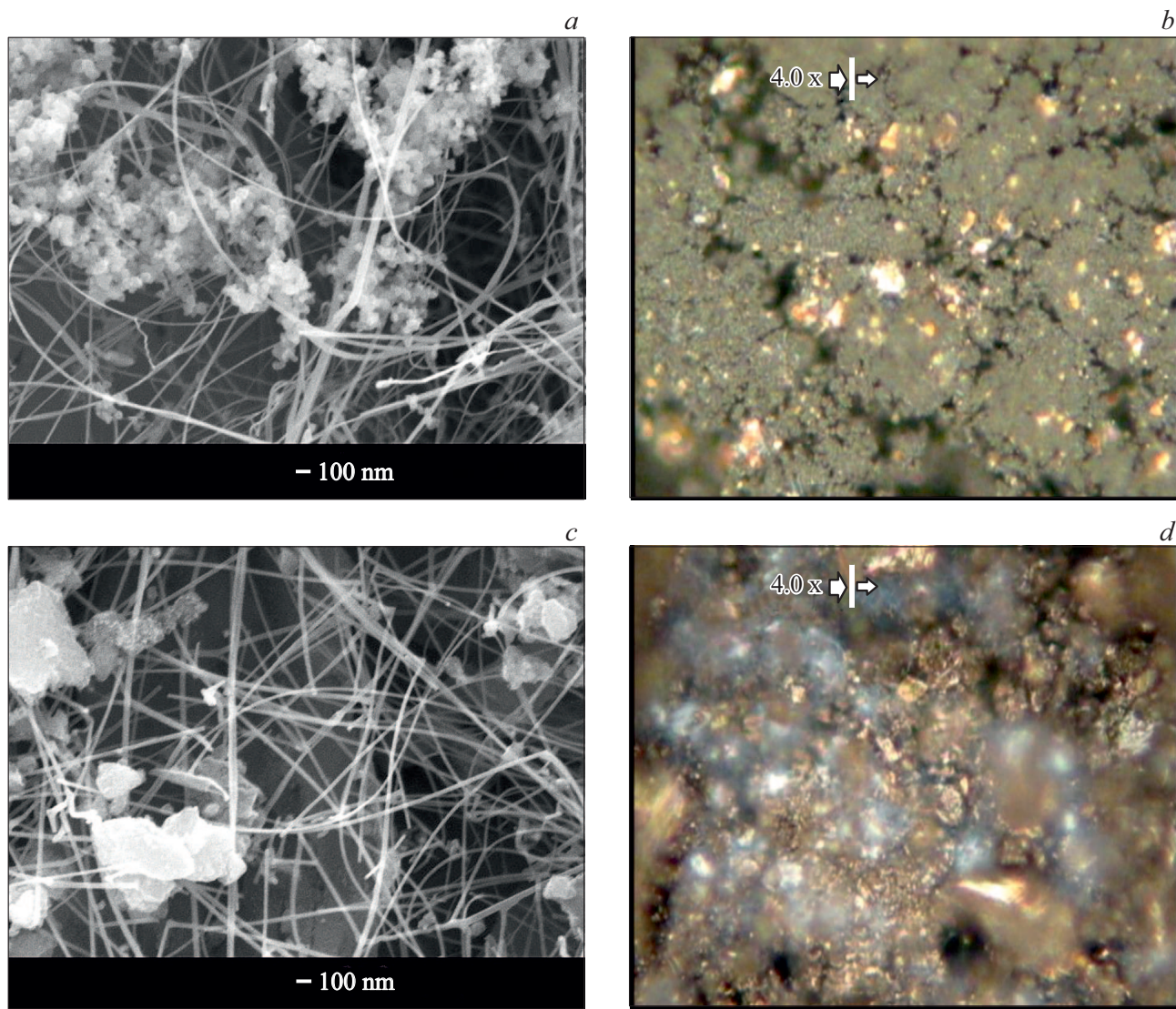


Рис. 10. Изображение областей с нанонитями SiC в электронном (a, c) и в оптическом микроскопе (b, d) на поверхности отожженных при 1150°C смесей SiO и C с остаточным фтором (c, d — из серии UC) и без него (a, b — образец из серии U).

6. Высокотемпературный отжиг и образование нанонитей SiC. Влияние фтора

Для того чтобы выявить влияние фтора на образование нанонитей SiC, нами использовался двухстадийный отжиг, при котором сначала проводилась медленная низкотемпературная карбонизация монооксида кремния фторуглеродом, а затем быстрый нагрев смеси до различных температур $> 1000^\circ\text{C}$. Для этого после первой стадии низкотемпературного отжига кассета с образцами извлекалась из печи, затем печь разогревалась до требуемой температуры, и кассета с образцами быстро задвигалась в рабочую зону. Двухстадийный процесс удобен тем, что позволяет вычленивать эффекты как низко-, так и высокотемпературных реакций, протекающих в системе (Si–O–C–F).

Для экспериментов серии UC мы использовали смесь $\text{SiO} + \text{CF}_{0.8} = 50 + 50 \text{ вес}\%$, которую сначала подвергали низкотемпературной обработке при $T = 540^\circ\text{C}$, при которой в твердофазном продукте оставалось $\sim 10 \text{ вес}\%$ фтора (данные EDX). Кассету с карбонизированным таким образом SiO помещали в высокотемпературную зону печи. В качестве контрольного эксперимента использовалась смесь $\text{SiO} + \text{C} = 50 + 50 \text{ вес}\%$ (монооксид кремния + сажа Super C65 Timcal). Эту контрольную смесь, не содержащую фтора, (образцы U) подвергали высокотемпературному отжигу в отдельной кассете одновременно с образцами UC.

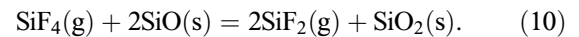
При исследовании в электронном микроскопе образцов обоих типов, отжигавшихся при $T > 1100^\circ\text{C}$, обнаруживались нанонити, которые хорошо видны на SEM-изображениях (рис. 10, *a, c*). Однако в образцах серии UC их существенно больше, о чем свидетельствуют фотографии, полученные с помощью оптического микроскопа (рис. 10, *b, d*). Действительно, после отжига при 1150°C голубые области с нанонитями видны только в образце UC. Обращает на себя внимание то, что в образце U (рис. 10, *a*), кроме нанонитей, встречаются конгломераты мелких округлых частиц. SiC в подобной форме наблюдался в работе [7] под слоем нанонитей, которые получались путем карботермического восстановления двуокиси кремния при $T = 1300^\circ\text{C}$.

В несодержащей фтора системе $\text{SiO} + \text{C}$ образование нанонитей с сопоставимым выходом зафиксировано только при существенно более высокой температуре (1250°C), чем та, что потребовалась для их образования при взаимодействии SiO со фторсодержащим углеродом (1150°C). На рис. 11 приведена фотография кассеты, где на порошке и на графитовой крышке хорошо виден голубой налет. В оптическом и электронном микроскопе этот налет выглядит как густая паутина из нанонитей. Как и нанонити, полученные в предыдущих опытах, эти нити также не растворяются в HF, что подтверждает их принадлежность к SiC. Сопоставление полученных наблюдений показывает, что присутствие остаточного фтора, связанного с углеродом, способствует более интенсивному образованию нанонитей карбида кремния.

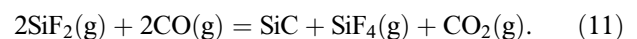


Рис. 11. Графитовая кассета и внутренняя поверхность крышки после отжига порошка $\text{SiO} + \text{C}$ (1:1) при $T = 1250^\circ\text{C}$.

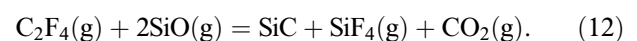
Как уже отмечалось, в системах $(\text{SiO}_2\text{--C})$ и (SiO--C) формирование нанонитей карбида кремния обеспечивается взаимодействием неполновалентных соединений кремния и углерода: SiO и CO, которые появляются в газовой фазе при высоких температурах, реакции (2) и (3) [6,8]. В нашем же случае уже при $T \sim 1000^\circ\text{C}$ значительная часть образующегося по реакции (7) SiF_4 может преобразовываться в неполновалентное газообразное соединение кремния SiF_2 :



Отсутствие сведений о термодинамических постоянных твердофазной SiO не позволяет дать корректную оценку константе равновесия реакции (10). Однако, так как при $T \geq 1000^\circ\text{C}$ конденсированная моноокись кремния термодинамически нестабильна и развивается ее спонтанное диспропорционирование на кремний и двуокись кремния, то равновесные давления дифторида кремния над SiO при тех же температурных условиях и давлениях тетрафторида кремния не должны кардинально отличаться от равновесных давлений SiF_2 над кремнием. Согласно проведенным оценкам для системы Si–F, при общем давлении в газовой фазе 1 ат, равновесное парциальное давление SiF_2 в интервале температур ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) должно возрастать от 0.123 до 0.594 ат (термические константы компонентов взяты из [16]). Разумно предположить, что взаимодействие дифторида кремния с CO так же, как и взаимодействие газообразной монооксида кремния с CO, способно приводить к выделению карбида кремния:



Кроме того, можно было бы допустить, что появляющиеся при разложении твердофазного фторуглерода непредельные фторуглероды (8), реагируя с парами SiO, также способны участвовать в выделении SiC, например:



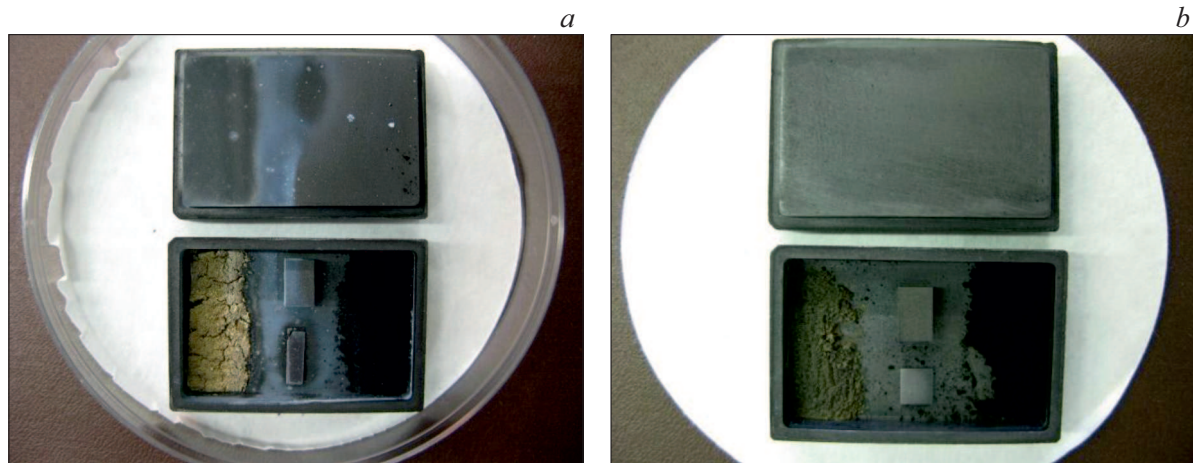


Рис. 12. Фото кассет и их крышек после отжига при 1100°C: *a* — процесс W2; *b* — процесс W3.

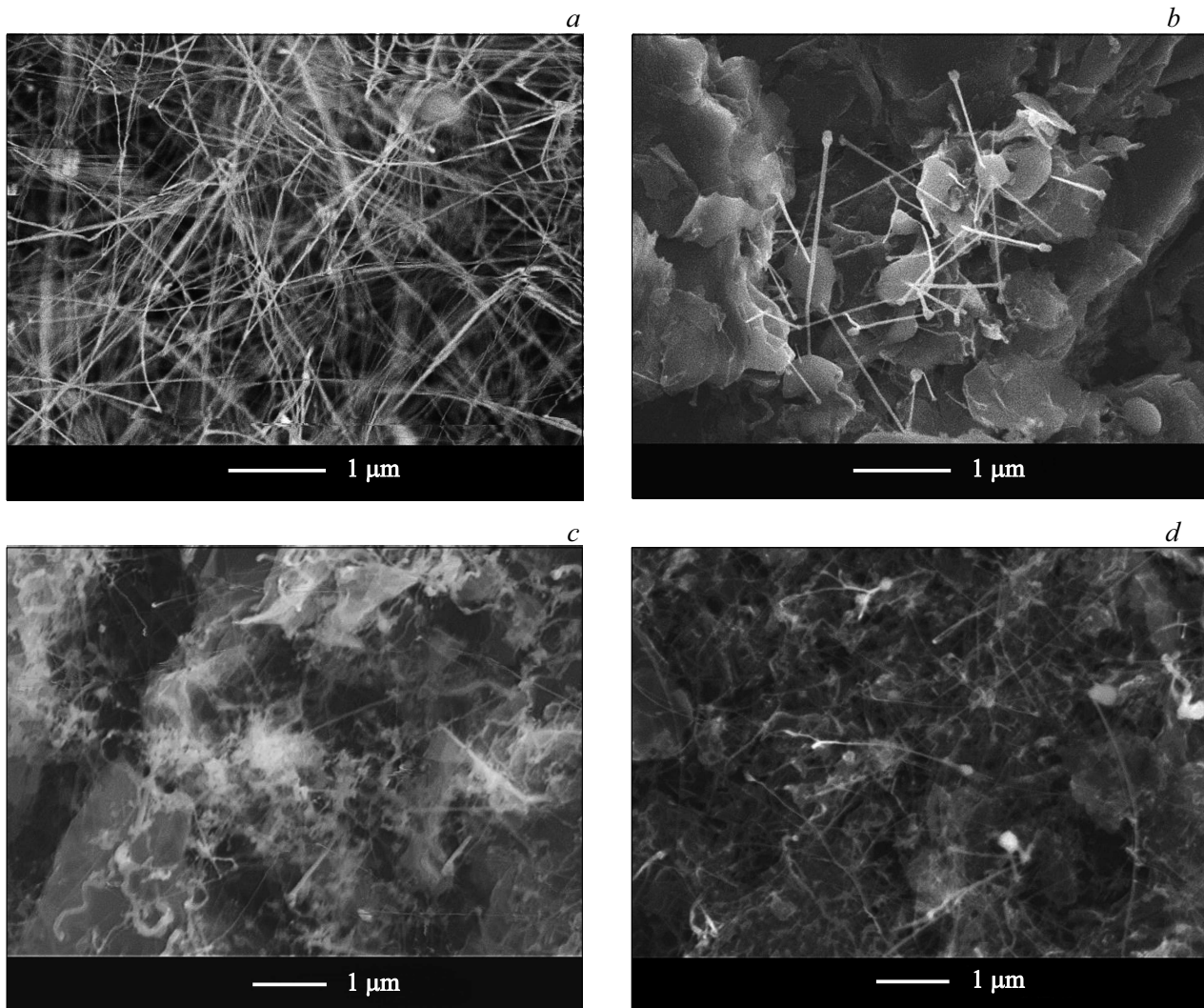


Рис. 13. SEM-изображение нанонитей, образовавшихся на графитовой подложке: *a* и *c* — со стороны $(K_2SiF_6 + Si)$; *b* и *d* — со стороны SiO при 1100°C (процессы W2 и W3) и при 1000°C (процессы W4 и W5).

Процессы образования SiC в квазизамкнутом объеме графитовой кассеты с разнесенными в пространстве прекурсорами

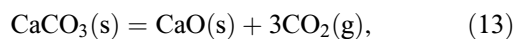
Процесс/образец	$T, ^\circ\text{C}$	Слева	Справа
W2	1100	$\text{Si} + \text{K}_2\text{SiF}_6 = 1:1$	$\text{CaCO}_3 + \text{C} = 1:1$
W3	1100	SiO	
W4	1000	$\text{Si} + \text{K}_2\text{SiF}_6 = 1:1$	
W5	1000	SiO	

Однако вклад последней гипотетической реакции (12) не может быть существенным из-за того, что в условиях нашего эксперимента, ко времени достижения температуры 1000°C , концентрация фторуглеродных молекул в газовой фазе оказывается ничтожно мала. Это происходит потому, что они активно реагируют с твердой SiO уже при низкой температуре (7).

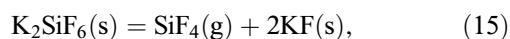
7. Взаимодействие дифторида кремния с моноокисью углерода

Для выяснения роли фторидов кремния в образовании SiC-нанонитей нами были проведены дополнительные эксперименты, которые имели своей целью сравнить выход нанонитей при взаимодействии между раздельно полученными CO и SiF₂ и между CO и парами SiO. Смесь порошков CaCO₃ + C насыпалась в правую часть графитовой кассеты — черный порошок на рис. 12, в левую часть насыпалась либо смесь K₂SiF₆ + Si (рис. 12, а) либо порошок SiO (рис. 12, б). Между левой и правой кучками порошков располагались подложки из графита и монокристаллического кремния. Печь нагревали до 1100°C или 1000°C , продували аргоном и медленно вдвигали кассету с образцами (~ 5 мин). Отжиг проводили в течение 1 ч. После этого кассету выдвигали на край трубы и охлаждали в Ar.

При отжиге происходило термическое разложение CaCO₃ и в квазизамкнутом объеме кассеты в присутствии сажи образовывался угарный газ. (Для разложения карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ требуется температура $T = 900 - 1000^\circ\text{C}$):



Источником SiF₄ служил гексафторсиликат калия, который также разлагается при $T \sim 1000^\circ\text{C}$, что в присутствии кремния приводит к образованию газообразного SiF₂:



Обозначения и условия проведенных экспериментов приведены в таблице.

На фотографиях кассет после вскрытия (рис. 12) видно, что в процессе W2 произошло активное образование нанонитей SiC (голубой налет на крышке,

дне кассеты и графитовой подложке). SEM-изображение этих нанонитей приведено на рис. 13, а. В процессе W3 нанонити тоже образовались (см. рис. 13, б), но количество их было существенно меньше и поэтому голубой налет незаметен (рис. 12, б). При температуре отжига 1000°C нанонитей в обеих кассетах становится меньше, и их толщина уменьшается (рис. 13, с и д). На изображении 13, с (эксперимент W4 при 1000°C) так же, как и на рис. 10, а, видны связанные с нанонитями выделения другой формы. Появление альтернативных форм роста SiC при снижении температуры, может быть вызвано снижением плотности микрокапель жидкой силикатной фазы, являющихся затравками для роста нитевидных кристаллов, или же повышением их вязкости, затрудняющим диффузионный перенос молекул к ростовой поверхности.

По характеру ТЕМ-изображений нанонитей, сформировавшихся в процессах W2 и W3, можно заключить, что они качественно не отличаются друг от друга и от полученных при взаимодействии SiO со фторуглеродом (рис. 5). Нанонити имеют такую же фрагментированную структуру с чередованием политипов при некотором преобладании областей β -SiC и со множеством дефектов упаковки, перпендикулярных направлению роста нанонитей. Похожая структура SiC-нанонитей наблюдалась ранее в работах других авторов [2,7,8,10,17].

8. Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали, что нанонити SiC появляются в обоих предельных случаях: когда CO сосуществует в газовой фазе только со фторидами кремния и когда взаимодействует только с парами SiO. Однако в первом случае процесс кристаллизации SiC может успешно протекать в области относительно низких температур ($< 1100^\circ\text{C}$), когда давление паров SiO оказывается недостаточно высоким для активного роста нанонитей. Во время отжига смесей фторуглерода с моноокисью кремния вклад в образование нанонитей SiC дают оба газообразных компонента SiF₂ и SiO. Тем не менее, поскольку большая часть фторуглерода разлагается и реагирует с SiO уже при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ (реакция 7), а затем газообразные продукты вытесняются из квазизамкнутого объема кассеты накопившимся давлением, то количество SiF₂, способного образоваться по реакции (10) при температуре $> 1000^\circ\text{C}$ и участвовать в кристаллизации нанонитей, оказывается тоже невелико. Тем не менее присутствие дифторида кремния приводит к заметной интенсификации процесса формирования нанонитей.

До сих пор для получения SiC-нанонитей из галогенидов кремния использовался только SiCl₄. Его взаимодействие с CCl₄ [18] или с этоксиэтанолом [19] в жидкой фазе при повышенных давлениях проводилось в присутствии восстановителей Na или Mg соответственно. Хотя авторы не указывают на это, образование SiC также, по видимому, происходило с участием восстановленного на

металле диалогенида кремния SiCl_2 . В этом контексте исследование взаимодействия различных диалогенидов кремния с такими углеродсодержащими соединениями, как угарный газ или непредельные углеводороды, может оказаться весьма полезным для разработки новых, более простых и производительных методов получения карбида кремния и его нитевидных кристаллов.

Интересно также обратить внимание на то, что при достаточно высокой плотности образовавшихся из газовой фазы нанонитей SiC покрытые ими поверхности приобретают выраженный голубой цвет (рис. 1, *a*, 10, *d*, 11 и 12, *a*), о чем не упоминается ни в одной из известных нам работ. Однако известно, что голубой цвет присущ объемному $6H\text{-SiC}$ (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.05$ эВ), легированному алюминием [20], и что максимумом интенсивности в спектре фотолуминесценции нанонитей кубического SiC наблюдается в синей области [10]. Авторы работы [21] связывают наблюдавшуюся ими голубую эмиссию из нанонитей на базе $\beta\text{-SiC}$ ($E_g = 2.36$ эВ) с эффектом размерного квантования в наноструктурированных кристаллах с микродвойниками. Проведенные нами эксперименты показывают, что наблюдаемая окраска полученных скопленений полиморфных нанонитей SiC не связана с химической природой компонентов, участвующих в кристаллизации. Поэтому нет оснований полагать, что видимый цвет нанокристаллов SiC обусловлен присутствием в них неконтролируемых примесных центров. Причину обсуждаемого явления, по-видимому, следует искать в фазовом составе полученных нанонитей, содержащих фрагменты широкозонных гексагональных политипов SiC , и в размерном квантовании, обусловленном двойниками и фазовыми границами между сопряженными нанообластями. Однако проверка такой версии требует проведения специальных исследований.

9. Заключение

1. Обнаружено образование нитевидных нанокристаллов SiC в процессе отжига смесей монофторида углерода с моноокисью и двуокисью кремния при $T > 1000^\circ\text{C}$.

2. Показано, что в рассматриваемых системах происходит два параллельных химических процесса, приводящих к кристаллизации SiC -нанонитей. Источником углерода для синтеза SiC в обоих случаях выступает CO , а источниками кремния служат газообразные SiO и SiF_2 . При $T < 1200^\circ\text{C}$ доминирующей реакцией, определяющей выход нанонитей SiC , становится реакция с SiF_2 .

3. Специальным экспериментом продемонстрировано образование SiC -нанонитей из газовой фазы, содержащей SiF_2 и CO и не содержащей паров SiO .

4. С помощью рентгеновской дифрактометрии в образцах, полученных в результате совместного отжига порошков SiO и CF_x , выявлено образование фазовых выделений карбида кремния, преимущественно кубического политипа.

5. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что образовавшиеся при этом нитевидные кристаллы карбида кремния представляют собой цепочки когерентно связанных друг с другом областей, принадлежащих различным политипам с некоторым преобладанием $\beta\text{-SiC}$ и со множественными дефектами упаковки, расположенными перпендикулярно базовому направлению роста нитей вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования Федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Tieg. In: Handbook of ceramic composites, ed. by N.P. Bansal (N. Y., Kluwer Academic Publishers, 2005) p. 307.
- [2] S. Chen, W. Li, X. Li, W. Yang. Prog. Mater. Sci., **104**, 138 (2019).
- [3] <https://spectrum.ieee.org/energywise/green-tech/fuel-cells/startup-advano-silicon-lithium-ion-batteries>
- [4] Н.В. Латухина, А.С. Рогожин, С. Сайед, В.И. Чепурнов. Изв. вузов. Материалы электронной техники, **17** (4), 284 (2014).
- [5] А.В. Павликов, Н.В. Латухина, В.И. Чепурнов, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **51** (3), 421 (2017).
- [6] M. Saito, S. Nagashima, A. Kato. J. Mater. Sci. Lett., **11**, 373 (1992).
- [7] W-S. Seo, K. Koumoto. J. Am. Ceram. Soc., **79** (7), 1777 (1996).
- [8] W-S. Seo, K. Koumoto. J. Am. Ceram. Soc., **83** (10), 2584 (2000).
- [9] D. Zhang, A. Alkhateeb, H. Han, H. Mahmood, D.N. McIlroy, M.G. Norton. Nano Lett., **3** (7), 983 (2003).
- [10] D-H. Wang, D. Xu, Q. Wang, Y-J. Hao, G-Q. Jin, X-Y. Guo, K.N. Tu. Nanotechnology, **19**, 215602 (2008).
- [11] G.Z. Yang, H. Cui, Y. Sun, L. Gong, J. Chen, D. Jiang, C.X. Wang. J. Phys. Chem. C, **113**, 15969 (2009).
- [12] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, В.Б. Воронков. Письма ЖТФ, **45** (13), 29 (2019).
- [13] E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.M. Rumyantsev, V.B. Voronkov, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, Y.M. Koshlyal, M.V. Tomkovich. J. Alloys Compd., **826**, 154242 (2020).
- [14] Е.В. Астрова, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.П. Улин, М.В. Байдакова, В.Н. Неведомский, А.В. Нашекин. Письма ЖТФ, **46** (3), 14 (2020).
- [15] JCPDS-International Centre for Diffraction Data <http://www.icdd.com>
- [16] База данных Термические Константы Веществ: электронное издание справочника. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html/welcom.html>

- [17] Y. Zhang, X. Han, K. Zheng, Z. Zhang, X. Zhang, J. Fu, Y. Ji, Y. Hao, X. Guo, Zh. Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3435 (2007).
- [18] Q. Lu, J. Hu, K. Tang, Y. Qian, G. Zhou, X. Liu, J. Zhu. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 507 (1999).
- [19] G. Xi, Y. Liu, X. Liu, X. Wang, Y. Qian. *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 14172 (2006).
- [20] M.N. Yolder, R.F. Davis. *Nav. Res. Rev.*, XL, **26** (1988).
- [21] X. Fu, D. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **493**, 497 (2019).

Редактор А.Н. Смирнов

Interaction of fluorocarbon with silicon monoxide and processes of SiC nanowires formation

*E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva,
A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, M.V. Baidakova*

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract When studying the processes of thermal carbonization of silicon monoxide in the presence of non-stoichiometric carbon monofluoride, it was found that increasing the annealing temperature of mixtures of SiO and CF_x powders in a quasiclosed volume to 1000°C and higher leads to the release of whisker-like SiC nanocrystals. The studies showed that in parallel with the known crystallization of SiC nanowires as a result of the interaction of SiO vapors with carbon monoxide, previously undescribed interaction of CO with gas-phase silicon difluoride SiF_2 takes part in their formation. At temperatures below 1200°C, this reaction is dominant, making the largest contribution to the yield of SiC nanowires.