

О ПОЛИТИПИЗЕ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ**С. С. Петров, А. Г. Пригунова*, Д. Н. Ключник, С. В. Пригунов*****Национальная металлургическая академия Украины***Министерство промышленной политики Украины****ГП «Укрспромез»*

В работах [1; 2] детально изучались процессы массопереноса при формировании первичных кристаллов кремния (β -Si-раствора) в заэвтектических силуминах (Al – 16,5 % Si). В процессе исследований были обнаружены аномальные явления, заключающиеся в том, что при определенных скоростях охлаждения и неизменных условиях теплоотвода рост кристаллов осуществлялся в две стадии, на каждой из которых формировались отличные друг от друга модификации кремния, микротвердость которых различалась более чем в два раза. Отсутствие тепловых эффектов при относительно невысоких скоростях охлаждения расплава (40–80 К/мин) не позволяли однозначно связывать полученные результаты ни с позиций полиморфизма кремния [3], ни с существующими представлениями об образовании метастабильных фаз на базе β -Si-раствора [4].

Обнаруженные металлографическими исследованиями аномалии при образовании заэвтектических силуминов были дополнены рентгеноструктурным анализом, который позволил выявить дополнительные интерференционные максимумы. Появление сверхструктурных максимумов отмечается, прежде всего, на малых углах ($2\theta < 26^0$). При более высоких значениях 2θ интенсивность пиков незначительно превышает уровень фона. Устойчивое появление дополнительных интерференционных максимумов обнаруживали при высокоскоростном охлаждении образцов ($\sim 10^2$ – 10^3 К/мин), а также при определенных режимах обработки расплава электрическим током [6;7].

Сложная микрокартина формирования первичных кристаллов кремния, значительное различие их морфологических и механических характеристик позволили высказать гипотезу о возможности существования различных политипов кремния. Подробное рассмотрение этого вопроса является одной из задач предлагаемого исследования. Кроме того, в настоящее время не существует строгого разделения на политипные и полиморфные модификации. В некоторых публикациях генезис соединений, имеющих слоистую структуру, вовсе не оговаривается. В связи с последним, авторами предпринята попытка обобщения многочисленных исследований с целью формирования представлений о предпосылках возникновения и роста политипных кристаллов.

Наличие политипных модификаций характерно для многих слоистых и плотно упакованных структур. Политипы представляют собой структуры, построенные из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования, при этом у различных политипов параметры решетки в плоскости слоя практически неизменны, меняются лишь в направлении,

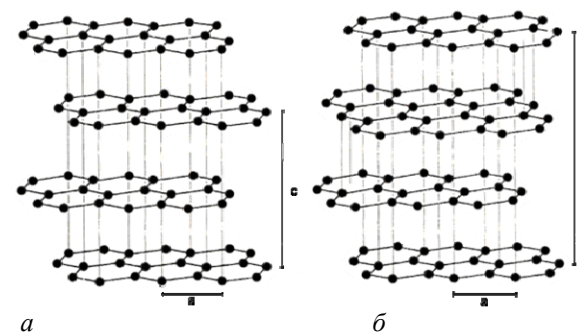
перпендикулярном слоем. Отличительной чертой политипов является то, что изменяющиеся размеры элементарных ячеек всех политипов отдельного вещества кратны основному повторяющемуся расстоянию, которое соответствует толщине одного слоя.

Самым представительным и наиболее изученным примером политипизма (собственно давшим жизнь этому понятию) является карбид кремния, для которого известно более 200 различных политипных модификаций, имеющих различную кристаллическую структуру – кубическую, гексагональную, ромбоэдрическую.

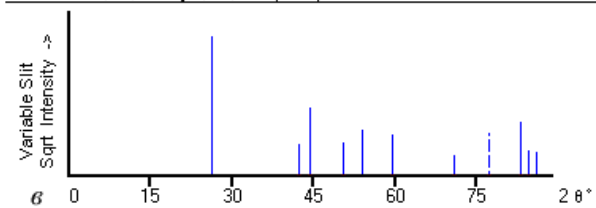
Наглядно суть явления политипизма можно представить при рассмотрении графита, который согласно [8] имеет 2 политипные модификации: гексагональную и ромбоэдрическую (рис. 1). Структура гексагонального графита слоистая, каждый из чередующихся слоев построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек. Каждый слой смещен по отношению к двум соседним, точно повторяющим друг друга, на половину большей диагонали гексагона. Подобную структуру можно представить как двухслойную с чередованием слоев ...*ABABAB*.... Ромбоэдрический графит имеет трехслойную структуру ...*ABCABC*..., которая образуется вследствие изменения укладки слоев. По сути дела постоянно воспроизводимый дефект упаковки воспроизводит новый тип структуры. Как видно (см. рис. 1а), параметр базовой гексагональной решетки графита на 1/3 меньше ромбоэдрического. Условием возникновения графита с подобным типом упаковки атомов углерода являются деформационные процессы [9].

Рентгеноструктурные исследования (с применением излучения $\text{Cu-K}\alpha$) указанных двух типов графита представлены на рисунке 1 б, в [10]. Согласно [10], параметр решетки первой модификации составляет 6,7244 Å а второго 10,044 Å. Расчет изменения гексагонального графита при увеличении его параметра на 1/3 приводит к следующему значению: $6,7244 : 2 + 6,7244 = 10,087$ Å. То есть после образования ромбоэдрического графита расстояния между слоями уменьшились с 3,360 Å до 3,348 Å. Кроме обозначенной выше трехслойной ромбоэдрической модификации графита в [10] представлены решетки, составленные из 10 и 16 слоев, параметр базисной ячейки которых остается неизменным по сравнению с гексагональным графитом, а расстояния между слоями составляют 3,345 и 3,344 Å соответственно. Обращает на себя внимание появление на рентгенограммах дополнительных межплоскостных линий отражения у ромбоэдрических модификаций по сравнению с гексагональной. При этом величина межплоскостного расстояния увеличивается в 1,5 раза относительно гексагональной модификации. Так, величина $2d_{\Gamma(006)}^C = d_{\Gamma(003)}^C = 2,2415$ Å в трехслойной модификации ромбоэдрического графита соответствует следующим отражениям: для десятислойной модификации – $d_{\text{P}(0015)}^C = 2,2300$ Å; для шестнадцатислойной – $d_{\Gamma(0024)}^C = 2,2291$ Å. Причем соотношения приведенных значений строго отвечают различиям в величине расстояний между слоями для соответствующих модификаций графита.

Таким образом, проанализированы структурные закономерности, выявляемые рентгеноструктурным анализом, политипов ромбоэдрического графита, базовым для которых можно считать графит гексагональный.



C
Carbon
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Hassel, O., Z. Phys., 25, 317 (1924)



C
Carbon
Ref: Holcombe, Private Communication, (1974)

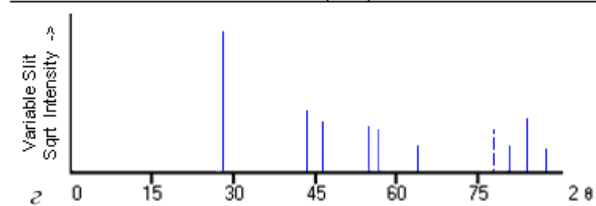


Рис. 1. Исследования политипных модификаций графита:
а, б – структура политипных модификаций графита;
в – участок дифрактограммы гексагонального графита;
г – участок дифрактограммы ромбоэдрического графита.

Одной из самых известных алмазных модификаций углерода является лонсдейлит. Эта политипная модификация алмаза характеризуется различной упаковкой элементарных тетраэдров (рис. 2 а). При описании гексагональной структуры изменяется базисная плоскость рассматриваемой ячейки, поэтому появление дополнительных максимумов по сравнению с алмазом в соответствии с индексами отражающих его плоскостей не столь очевидно. При этом обращает на себя внимание существование практически всех линий отражения, характерных не только для алмаза и лонсдейлита, но и для других политипных модификаций гексагональных и ромбоэдрических (для наглядности совпадающие линии отражения обозначены пунктиром). Так, характерный для всех гексагональных и ромбоэдрических модификаций отличительный дифракционный максимум, отвечающий межплоскостному расстоянию 2,18–2,19, является кратным алмазному отражению для межплоскостного расстояния 0,72.

Рентгеноструктурные данные [9] относительно модификаций кремния не столь многочисленны, как для углерода. Большинство исследований относятся либо к классическому кубическому типу элементарной ячейки (рис. 3 а), либо к полиморфным модификациям (рис. 3 в), не попадающим под критерии, предложенные авторами, для идентификации фаз как политипных. Тем не менее, из числа сравнительно недавних исследований отмечается присутствие гексагональной модификации кремния, воспроизводящей значительную часть линий, характерных для кубической алмазной решетки кремния (см. рис. 3 б). Как и для решетки лонсдейлита по отношению к алмазу, в гексагональной модификации кремния некоторые дополнительные линии отражения (по отношению к кубическому кремнию) обнаруживают кратность равную 1,5.

В работе [10] в образце монокристаллического кремния, подвергнутом пластической деформации, обнаружено политипное образование, отличное от представленного в [9]. Причем сверхструктурные максимумы на рентгенограммах качания соответствуют большему, чем в [9], межплоскостным расстояниям. К сожалению, данных [10] недостаточно для сравнительной идентификации, с политипами, обнаруженными авторами в заэвтектических силуминах [6].

На рисунке 3 г представлена схема рентгенограммы, полученная от образцов после жидкофазной обработки электрическим током (для удобства сравнения с данными [9], отражения плоскостей алюминиевого раствора исключены). Как видно из рисунка, кроме линий кубического кремния, имеет место ряд дополнительных пиков, наиболее интенсивные из которых отмечаются на малых углах съемки. Как и в случае алмазной модификации углерода, некоторые дополнительные отражения подчиняются кратности с коэффициентом 1,5. Кроме того, наблюдается близкая картина, связанная с расположением сверхструктурных пиков на малых углах отражений.

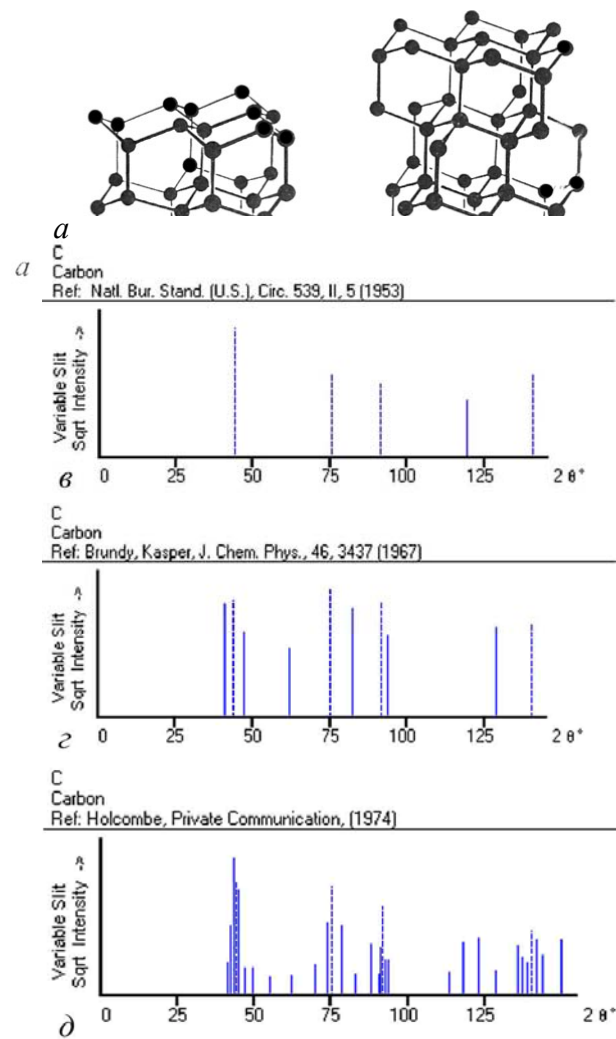
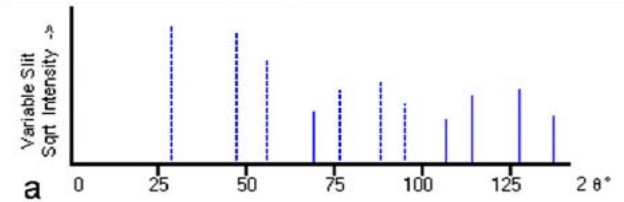
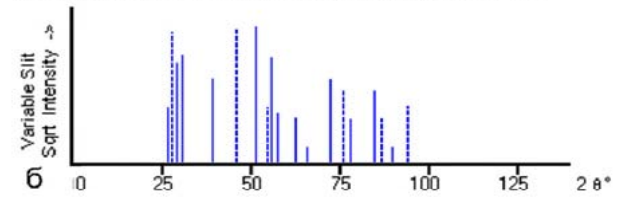


Рис. 2. Исследования политипных модификаций алмаза:
 а – структура политипных модификаций алмаза; б – распределение дифракционных максимумов для алмаза (в), лонсдейлита (г, д).

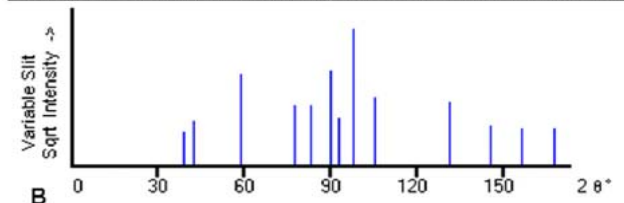
Si
Silicon
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 35 (1976)



Si
Silicon
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Yeh, C et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 46, 10086 (1992)



Si
Silicon
Ref: Duclos, S., Vohra, Y., Ruoff, A., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 41, 12021 (1990)



Si
Silicon

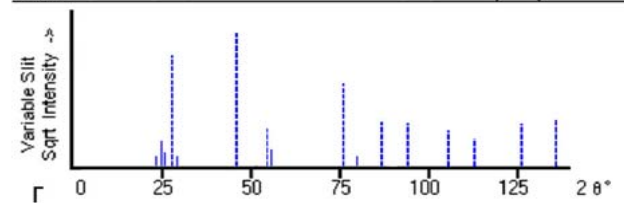


Рис. 3. Распределение дифракционных максимумов для различных модификаций кремния: а – кремний с решеткой алмаза; б – гексагональная модификация кремния; в – полиморфная гексагональная модификация кремния; г – заэвтектический силумин после обработки расплава электрическим током.

Таким образом, наша гипотеза о существовании политипных модификаций кремниевого раствора, возникающих в условиях неравновесной кристаллизации заэвтектических силуминов.

Литература

1. Формирование структуры сложнелегированных силуминов как результат массопереноса в двухструктурных расплавах / Петров С. С. – Дн-ск. – Науковий та інформаційний журнал «МиТОМ». – 2003. – № 3, с. 25–34.
2. Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів / Петров С. С., Пригунова А. Г., Ключник Д. М. // Металознавство та обробка металів. – К. – 2007. – № 1. – С.12.
3. Куцова В. З., Узлов К. И. Структурные превращения в кремнии и их влияние на кристаллизацию силуминов // Теория и практика металлургии. – 1997. – № 2. – С.19–23.
4. О метастабильных фазах в системе Al–Si // Мазур В. И., Мазур А. В., Шпортко А. Ю. / Мат. Междунар. конф. «Эвтектика V», Днепропетровск. – Дн-ск. – 2000. – С. 50–55.
5. Энергия структуры и энтропия системы // Петров С. С., Пригунова А. Г., Колохов В. В. – Д. – Науковий та інформаційний журнал «МиТОМ». – 2005. – № 1, с. 35–43.
6. Структурные и фазовые превращения в силуминах под воздействием жидкофазной обработки электрическим током / Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунов С. В. Ключник Д. М. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т.30, № 8. – С.1129–1137.
7. Современная кристаллография (в 4 т.) / Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом Л. М. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – 360 с.
8. Металлография железоуглеродистых сплавов / Бунин К. П., Мовчан В. И., Шаповалов В. И. // Дн-ск. – 1974. – 161 с.
9. JCPDS- International Centre for Diffraction Data. – PCPDFWIN. – V. 2. – 1988.
10. Фазовые переходы в монокристаллах кремния, обусловленные ориентированной пластической деформацией / Шмытько И. М., Изотов А. Н., Афоникова Н. С., Виейра С., Рубио Г. // Физика твердого тела. – 1988. – Т. 40. – С. 746–749.