

Структурное моделирование кристаллов - продуктов СВС.

С.В. Коновалихин, А.Е. Сычев, С.Г. Вадченко, В.И. Пономарев, Д.Ю. Ковалев.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук

Цель работы: применение структурного моделирования для анализа продуктов, полученных методом СВС. Объектами исследования выбраны тах-фаза состава Ti_3SiC_2 и кристаллы карбида бора.

МАХ-фаза Ti_3SiC_2 входит в группу наноламинатных материалов и сочетает в себе свойства керамики и металлов. Микроструктура образца, синтезированного методом СВС имеет ярко выраженное наноламинатное строение. Для определения кинетики и особенностей фазовых превращений использовался метод времяразрешающей дифракции (TRXRD), позволяющий в режиме реального времени проводить регистрацию изменений фазового состава. Результаты TRXRD показаны на рис. 1. Полученные данные позволяют утверждать, что образование зародышей Ti_3SiC_2 и их рост происходит на границе раздела расплава Ti-Si-C и кристаллитов TiC [1, 2]. Сопоставление кристаллических структур TiC и Ti_3SiC_2 выявило в них сходные фрагменты. Это позволило объяснить, почему кристаллы кубической сингонии являются затравкой для кристаллов гексагональной сингонии (рис. 2). Моделирование так же показало, что комплементарность структур соблюдается на весьма узком участке поверхности, поэтому рост тах-фазы наблюдается, в основном, вдоль оси с элементарной ячейки кристалла. По мере накопления расхождения между расположением атомов Ti в кристаллах TiC и Ti_3SiC_2 структуры перестают соответствовать друг другу и рост прекращается. Подтверждением нашей гипотезы являются результаты квантовохимических расчетов фрагментов кристаллов TiC и Ti_3SiC_2 .

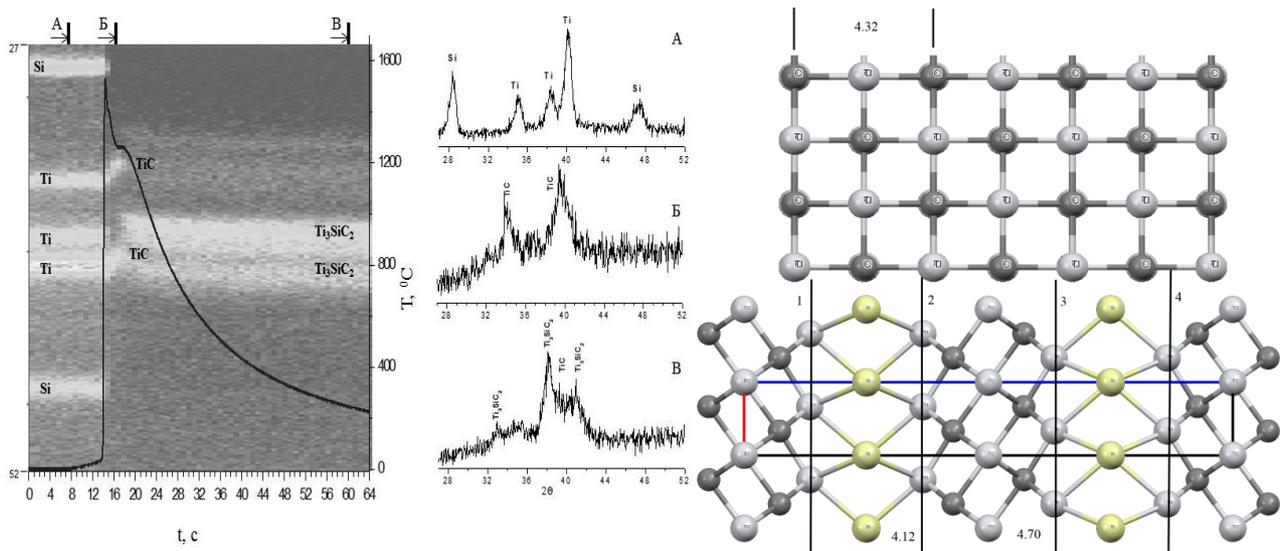


Рис.1 Дифракционная картина фазообразования и Рис.2. Схематичное изображение комплементарности структур TiC (вверху) и Ti₃SiC₂ (внизу).

Вывод. Структурное моделирование позволяет предполагать, что ламинатная форма кристаллов Ti₃SiC₂ обусловлена накоплением расхождений структур и, как следствие, отсутствием сопряжения междукристаллами и прекращением роста кристаллов в направлениях *a* и *b*.

При рентгеноструктурных исследованиях кристаллов карбида бора, полученных разными методами, в том числе и СВС неоднократно отмечалось отклонение вида рентгенограмм от обычного. Чаще всего это проявляется в необычном распределении интенсивностей на дифрактограммах порошков (рис.3а,б). При РСИ монокристаллов появляются отражения, которые в пространственной группе $R\bar{3}m$ должны быть погашены. Данные монокристалльных РСИ можно интерпретировать как образование полиморфной модификации карбида бора с низкой симметрией [3]. С другой стороны, РСИ кристаллов с низкой симметрией показывает, что их структура такая же, как у гексагональных кристаллов карбида бора (рис.4). В чем же разница между кристаллами?

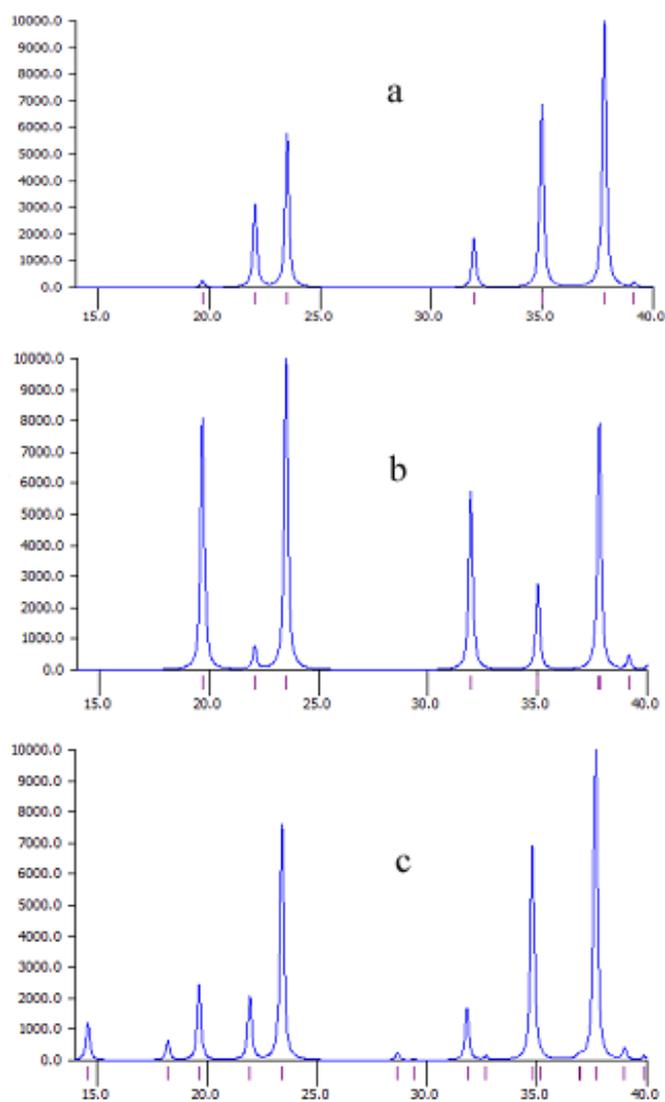


Рис.3. Рентгенограммы карбида бора (а), карбида бора моноклинной сингонии (b) и карбида бора с одним деформированным икосаэдром (с).

Ранее нами было показано [5, 6], что внедрение атома С в структуру карбида бора может осуществляться произвольным образом. Изучение кристаллов карбида бора различными экспериментальными и теоретическими методами выявило ряд ограничений на место внедрения атома С. Тем не менее, таких позиций осталось 8, шесть в икосаэдре состава $B_{12-x}C_x$ ($0 < x < 1.6$) и две в группе Y-B-Z ($Y, Z = B, C$). Нами был применен метод структурного моделирования для оценки изменений, происходящих при внедрении атома С в икосаэдр. С этой целью были проведены расчеты теоретических рентгенограмм триклинной ячейке с симметрией \bar{P} , включающей три икосаэдра карбида бора. В один из икосаэдров внедрялся атом С. Известно, что связи С-В короче связей В-В. Следовательно, вид икосаэдра состава B_{12} отличается от икосаэдра состава

$B_{11}C$. Последнее было учтено при моделировании. Изменения координат атомов были подобраны таким образом, что средняя длина связей атома С в икосаэдре на 0.02 \AA меньше, чем у атомов В. Объем икосаэдра состава B_{12} на 0.3 \AA^3 больше объема икосаэдра состава $B_{11}C$.

Расчеты показали, что на рентгенограммах появляются новые отражения (рис.3). Добавление в икосаэдр еще одного атома усиливает искажение формы икосаэдра и увеличивает интенсивность «запрещенных» отражений.

Вывод. Появление отражений на рентгенограммах карбида бора, формально понижающих симметрию является, следствием искажением структуры части икосаэдров.

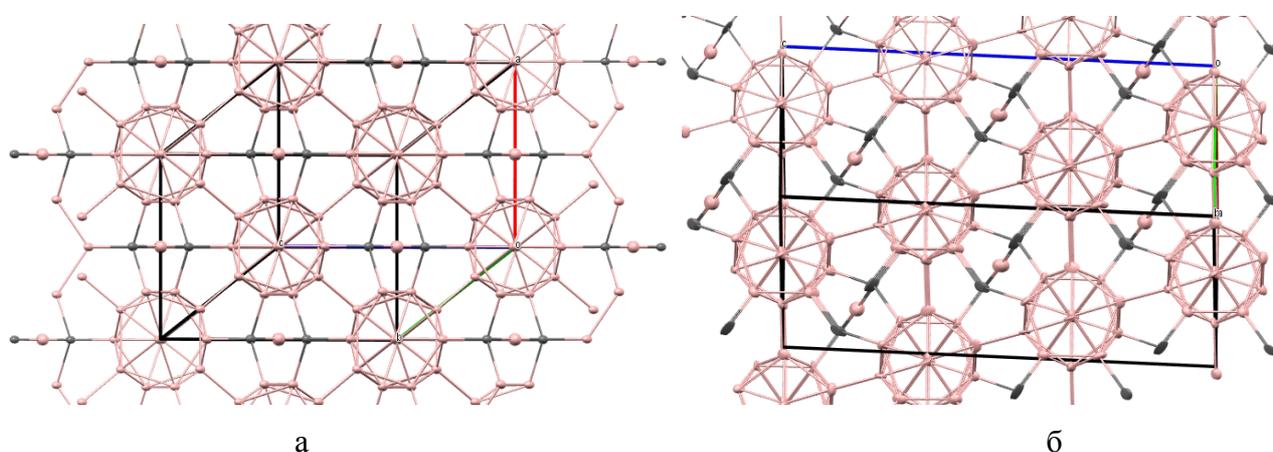


Рис.4. Фрагменты кристаллических структур карбида бора гексагональной (а) [4] и моноклинной сингонии (б).

Литература.

1. С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Д.Ю. Ковалев, А.С. Шукин, С.В. Коновалихин // *Российские нанотехнологии*, 2015. Т.10. С.57.
2. S. V. Konovalikhin, D. Yu. Kovalev, A. E. Sytshev, S. G. Vadchenko, A. S. Shchukin // *Intern. J. of SHS*, 2014. V. 23.P. 216.
3. Штейнберг А.С., Радучев В.А., Денисевич В.В., Пономарев В.И. и др. // *Докл. АН СССР*, 1991. 317.С.370
4. С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев // *Журн. Неорганич. химии*, 2009, Т. 54. С.1.
5. В.И. Пономарев, И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников, // *Кристаллография*, 2013. Т.58.С.420.
6. I.D.Kovalev, V.I.Ponomarev, V.I.Vershinnikov, S.V.Konovalikhin // *Intern. J. of SHS*, 2012. V.21.P.134.