

**Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”**



Co-funded by the
Tempus Programme
of the European Union



Л. О. БІРЮКОВИЧ

КРИСТАЛОХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Навчальний посібник

Затверджено Вченою радою НТУУ «КПІ» як навчальний посібник для студентів, які навчаються за спеціальністю «Матеріалознавство»

**Київ
НТУУ «КПІ»
2016**

Бірюкович Л. О. Кристалохімія тугоплавких сполук : навч. посіб. /
Л. О. Бірюкович. – К. : НТУУ «КПІ», 2016. – 112 с. – Бібліогр.: с. 111-112.

*Гриф надано Вченою радою НТУУ «КПІ»
(протокол № 7 від 06.06.16 року)*

Електронне мережне навчальне видання

КРИСТАЛОХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ СПЛУК

Навчальний посібник

Рецензенти:

Маслюк Віталій Арсентійович, д. т. н., професор, провідний наук.
співроб. інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН
України

Бондаренко Володимир Петрович, д. т. н., професор, чл.-кор. НАН
України, зав. від. спікання твердих сплавів та вольфрамових композитів
інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Відповідальний редактор:

Степанчук Анатолій Миколайович, к. т. н., професор кафедри висо-
котемпературних матеріалів НТУУ «КПІ»

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ	8
1.1. Класифікація тугоплавких сполук	8
1.2. Моделі конденсованого стану речовини	9
1.3. Фази впровадження.....	18
Контрольні питання	25
2. КАРБІДИ.....	27
2.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-карбон	27
2.2. Кристалохімія тугоплавких карбідів.....	32
2.3. Огляд основних властивостей карбідів	38
Контрольні питання	42
3. НІТРИДИ.....	44
3.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-нітроген.....	45
3.2. Кристалохімія тугоплавких нітрідів	50
3.3. Огляд основних властивостей нітрідів	56
Контрольні питання	57
4. БОРИДИ	58
4.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-бор	58
4.2. Особливості електронної будови боридів	61
4.3. Кристалохімія і структурні особливості боридів	63
4.4. Огляд основних властивостей боридів	76
Контрольні питання	79
5. СИЛІЦИДИ	80
5.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-силіцій.....	80
5.2. Особливості електронної будови силіцидів	80
5.3. Кристалохімія металоподібних силіцидів	83
5.4. Огляд основних властивості силіцидів.....	91

Контрольні питання	93
6. НЕМЕТАЛЕВІ ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ.....	95
6.1. Нітрид бору	95
6.2. Нітрид силіцію	98
6.3. Нітрид алюмінію	100
6.4. Карбід бору.....	102
6.5. Карбід силіцію	105
6.6. Силіцид бору	109
Контрольні питання	110
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	111

ВСТУП

Основними напрямками розвитку сучасного науково-технічного прогресу визначено енергетику, автоматизацію та матеріали. Але треба зазначити, що ані розвиток енергетики, ані розвиток автоматизації неможливий без створення матеріалів з новими властивостями, або вдосконалення вже існуючих. Нових матеріалів вимагають усі сучасні галузі виробництва – будівництво, машино- та верстатобудування, корабле- та літакобудування, атомна енергетика та ракетобудування, радіотехнічна та електронна галузі тощо. А отже матеріалознавство, яке вивчає будову, структуру, властивості матеріалів та зв'язок між ними, досліджує залежність будови і властивості від методів виробництва та обробки матеріалів, а також їх зміну під впливом зовнішніх чинників: силових, термічних, радіаційних тощо належить до пріоритетних напрямів сучасної науки.

Незамінною суттєвою складовою багатьох сучасних матеріалів та покриттів є тугоплавкі сполуки, які мають комплекс унікальних фізичних, хімічних, експлуатаційних та технологічних властивостей.

Так як сучасна наука не має змоги однозначно відповісти на питання які властивості буде мати новостворений матеріал, до складу якого входять певні елементи періодичної таблиці, то значну допомогу у передбаченні його можливих властивостей відіграють дослідження та знання електронної будови та кристалічної структури. Тому викладання дисципліни “Кристалохімія тугоплавких сполук” є необхідною складовою у програмі підготовки студентів матеріалознавчих спеціальностей.

Натепер існує велика кількість фундаментальних робіт присвячених дослідженням та узагальненням їх результатів щодо тугоплавких сполук та матеріалів з них. Метою навчального посібника “Кристалохімія тугоплавких

сполук” є ознайомлення студентів матеріалознавчих спеціальностей з результатами цих досліджень у стислому та зрозумілому студентам форматі.

У першому розділі навчального посібника “Кристалохімія тугоплавких сполук” розглянуто загальні відомості, які стосуються тугоплавких сполук і без яких неможливе подальше представлення питань особливостей електронної будови, кристалічної структури та властивостей конкретних тугоплавких сполук. У цьому розділі розглянуто класифікацію тугоплавких сполук, основні моделі конденсованого стану речовини, які є теоретичними основами для розуміння формування властивостей матеріалів на основі тугоплавких сполук та поняття “фази впровадження”, до яких належить більшість тугоплавких сполук.

Розділи від другого до п’ятого знайомлять студентів з особливостями електронної будови та кристалічної структури фаз, які утворюються у подвійних системах перехідний метал IV-VI груп – неметал (карбон, нітроген, бор, силіцій). У кожному розділі також представлено основні властивості тугоплавких сполук з позиції конфігураційної моделі речовини.

Шостий розділ присвячений неметалевим, так званим ковалентним, тугоплавким сполукам: нітридам бору, кремнію, алюмінію, карбідам кремнію та бору, силіциду бору.

Матеріали навчального посібника представлено відповідно до навчальної програми дисципліни “Кристалохімія тугоплавких сполук”, яку викладають студентам інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Друк навчального посібника “Кристалохімія тугоплавких сполук” став можливий завдяки міжнародному проекту "Modernization of two cycles (MA, BA) of competence-based curricula in Material Engineering according to the best experience of Bologna Process" (MMATENG)" ("Модернізація навчальних планів дворівневої програми підготовки (бакалаври/магістри) з інженерного

матеріалознавства на основі компетентного підходу до найкращого досвіду впровадження положень Болонського процесу") європейської освітньої програми TEMPUS, у якому прийняла участь кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Особливу подяку автор висловлює шановним рецензентам за висловлені ними зауваження та поради при підготовці навчального посібника.

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ

1.1. Класифікація тугоплавких сполук

Визначити поняття “тугоплавкі сполуки” важко, бо будь-який поділ на тугоплавкі та не тугоплавкі сполуки умовний і передбачає встановлення деякого граничного значення температури плавлення, вище якого хімічні сполуки вважаються тугоплавкими. Таке значення багато разів встановлювали і поступово переміщували в діапазон вищих температур. У другій половині XIX ст. ця границя визначалась температурою у 1000 °С, у першій половині XX ст. – 2000 °С, сьогодні – це значення досягло 3000 °С.

Щоправда, з часом поняття “тугоплавкі сполуки” втратило своє первинне значення. Сьогодні воно вже не обмежується лише величиною температури плавлення сполуки, а вміщує цілий комплекс властивостей, до яких належать високі твердість, крихкість, теплоти утворення, стійкість до дії агресивних середовищ, а також специфічні електричні та магнітні властивості, що визначаються електронною будовою відповідних сполук та розміщенням їх компонентів у періодичній системі елементів.

Головного значення у понятті, яке традиційно означуване терміном “тугоплавкі сполуки”, набуває характер хімічного зв’язку між компонентами сполук. Такий зв’язок переважно є металевим, або ковалентним з невеликою часткою іонного. Ці види зв’язків виникають, як правило, у сполуках металів (переважно, перехідних або близьких до них за деякими ознаками) з неметалами, такими як бор, вуглець, кремній, азот, сірка, фосфор та інші, а також у сполуках неметалів між собою та деяких металів між собою.

Нині, хоча фізичні та хімічні властивості тугоплавких сполук вивчено недостатньо, вже можна запропонувати їх наукову класифікацію як основу для подальшого поглибленого дослідження та наближення до створення тугоплавких сполук із заздалегідь заданими властивостями.

Тугоплавкі сполуки утворюють елементи непарних підгруп II–VII груп, VIII групи, лантаноїди, актиніди, а також легкі неметали II і III періодів (B, C, N, O, P, Si, S) та алюміній. Ці компоненти взаємно комбінуються з утворенням таких трьох основних класів тугоплавких сполук:

- 1) сполуки металів з неметалами, до яких належать бориди, карбіди, нітриди, оксиди, силіциди, сульфідиди;
- 2) взаємні сполуки неметалів, до яких можна віднести карбіди, сульфідиди, фосфідиди бору та кремнію, а також сплави бору з кремнієм;
- 3) взаємні сполуки металів – інтерметалідиди.

1.2. Моделі конденсованого стану речовини

Створення нових матеріалів, властивості яких відповідають потребам найсучасніших галузей промисловості є пріоритетним напрямком науково-технічного прогресу.

Для створення нових матеріалів зі складним комплексом властивостей необхідне розроблення теоретичних основ та апарату формування таких матеріалів.

Розвиток уявлень про речовину та матеріал з цієї речовини, які необхідні для створення теоретичних основ, проходять три основні етапи:

- 1) встановлення порівнювальних зв'язків між різними властивостями одних і тих самих або різних речовин;
- 2) встановлення зв'язку між властивостями речовин та їх кристалічною будовою, а також дефектами цієї будови;
- 3) встановлення зв'язку між властивостями та кристалічною будовою речовини, з одного боку, та її електронною будовою – з другого.

Перший шлях, найелементарніший, допоміг встановити низку важливих залежностей описового характеру, дозволив передбачити і екстраполю-

вати залежності між властивостями на аналогічні ряди ще не вивчених речовин, коригувати експериментальні дані, вибираючи з них ті, що задовільно укладаються у встановлені залежності. Цей шлях з успіхом застосовують і в наш час.

Природним продовженням першого етапу став другий, який складається зі встановлення залежностей між властивостями та структурою. Цей етап розвивається й тепер для реальних кристалів з використанням формального апарату теорії дислокацій. Він набув величезної популярності і більшменш невимушено укладається в основу інтерпретації багатьох властивостей.

І перший, і другий з описаних етапів по суті є перефразуванням експериментальних даних і не вносять практично ніякої ясності у відповідь на питання, чому взагалі є такі, а не якісь інші характеристики речовини, яка її внутрішня будова, “чому”, а не “як”, що переважно припускається двома першими етапами.

Очевидно, що відповісти на всі ці питання можна, якщо знати і розуміти функціональні залежності між електронною будовою та властивостями речовини, тобто якби був пройдений третій етап учення про речовину. Електронна будова є тим базисом, який визначає кристалічну будову, а остання, утворившись, природно впливає на електронну будову, як усяка надбудова, але цей вплив ніколи не може бути визначальним і переважним.

Для третього етапу мають бути створені концепції речовини, які б ґрунтувались на заданій електронній будові атома і вказували на функціональний зв'язок між будовою та властивостями.

Принципово можливі два підходи до розв'язання цієї проблеми. Найпряміший з них припускає розв'язання рівняння Шредингера для багатоелектронної системи з урахуванням якомога більшої кількості взаємодій і співставлення отриманих результатів з даними експериментальних методів

дослідження електронної будови: рентгено-, нейтроно- та електроннографії, магнітного резонансу, ефекту Мессбауера, анігіляції позитронів. Фундаментальні відомості, отримані таким чином, не задовольняють запитів сьогоденної матеріалознавчої практики. Тому розвивають різні моделі конденсованого стану речовини, які, якщо і не дозволяють напевне вирішити завдання створення матеріалів зі заздалегідь заданими властивостями, то, в усякому разі, полегшують пошук нових матеріалів, забезпечують свідомий та цілеспрямований підхід до розв'язання матеріалознавчих задач. Ці моделі з теоретичної точки зору є тимчасовими “конструкціями” і мають замінюватись із розвитком теорії конденсованого стану речовини.

Сутність ядерно-електронної взаємодії, яка призводить до утворення хімічного зв'язку з'ясувалась лише завдяки квантово-механічному підходу до розгляду цього питання. І з точки зору квантової механіки під час утворення хімічного зв'язку між атомами електронні хмари усіх електронів кожного з атомів займають разом деяку область простору, тобто перекриваються. У результаті перекриття електронних хмар у між'ядерному просторі утворюється підвищена електронна густина у порівнянні з електронною густиною в ізольованих атомах на тій самій відстані від кожного ядра. Ядра на чеп стягуються згущеною частиною спільної електронної хмари у єдину стійку систему.

Якщо ж, через особливість електронних станів атомів, що стикнулись, жодна з електронних хмар жодного з атомів не опинилась у між'ядерному просторі, то між ядрами утворюється не згущення електричного заряду, а навпаки, вузол – електронна густина знижується до нуля. У цьому випадку хімічний зв'язок не утворюється – система з окремих атомів виявляється енергетично вигіднішою.

Наявність електронної густини між ядрами є обов'язковою і достатньою ознакою хімічного зв'язку між ними у будь-яких молекулах. Індивіду-

альні властивості молекул: енергія зв'язку, структура ядерного каркаса, полярність тощо, а отже і хімічні властивості, визначаються специфічними особливостями у характері розподілу електронних густин у межах молекули. Розподіл густини у даній молекулі, можна знайти лише приблизно, так як рівняння Шредингера, яке описує молекулу, вирішується лише приблизно.

На початку XX сторіччя широкого застосування набули у хімії та фізиці два різних підходи до розгляду системи із хімічно пов'язаними атомами. Відповідно до одного з них молекулу вважають системою з атомів, між якими існують узагальнені електронні пари, кожна з яких утворилась завдяки перекриттю по одній електронній хмарі від зовнішнього електронного шару двох атомів і локалізована між ядрами цих атомів. Узагальнену пару електронів вважають одиницею хімічного зв'язку – одиницею валентності кожного з двох зв'язаних атомів. Кількість узагальнених пар даного атома з іншими атомами визначає число валентних зв'язків у молекулі. Теорія, що ґрунтується на таких уявленнях про молекулу, називається теорією валентних зв'язків (ТВЗ) – метод Гайтлера – Лондона – Гейзенберга.

Основними положеннями ТВЗ є такі:

1. Хімічний зв'язок між двома атомами виникає за рахунок попарного узагальнення частини електронів з їх зовнішніх електронних шарів, при цьому електронні хмари, які частково перекриваються, розподіляються у просторі між ядрами атомів, що пов'язуються.

2. Електронна густина об'єднаної електронної пари локалізована у полі двох пов'язаних атомів і відповідає одиниці хімічного зв'язку. Кількість електронних пар, які пов'язують даний атом з іншим, визначає кількість одиниць його хімічного зв'язку – його валентність.

3. Можуть бути узагальнені лише електрони, які під час взаємодії атомів займають по одній квантовій комірці, тобто так звані неспарені у середині атома електрони.

4. Щоб одиничні електрони двох атомів утворили спільну електронну пару, спіни цих електронів обов'язково повинні відрізнятись знаком – бути антипаралельними.

Інший підхід до хімічно пов'язаних атомів полягає у тому, що їх розглядають як єдину систему із ядер і електронів, що взаємодіють. В молекулі не розрізняють вихідні атоми, розрізняють лише ядра атомів. Кожний електрон в молекулі розглядають як такий, що знаходиться у полі усіх ядер та інших електронів молекули, за аналогією, як кожний електрон в атомі розглядають у полі ядра атома і інших електронів атома. Стан електронів в молекулі описують молекулярними орбіталями, які було знайдено під час розв'язання рівняння Шредингера для атома.

Теорія, що ґрунтується на описі станів електрона за допомогою молекулярних орбіталей, називають теорією молекулярних орбіталей (ТМО) – теорія Блоха. Ця теорія є природним поширенням квантово-механічних уявлень про атом на молекулу.

Ці дві теорії електронної будови кристалічних тіл – ТВЗ та ТМО – задовільно пояснювали більшість закономірностей, характерних для твердих тіл з відносно простою електронною будовою. Але застосування цих моделей до опису властивостей перехідних металів та сполук на їх основі не узгоджувало теоретично розрахованих й експериментально отриманих констант. Аналіз комплексу фізико-хімічних властивостей перехідних металів, їх сплавів і сполук дозволив зробити висновок про те, що найважливішими факторами, що визначають поведінку речовин у різних умовах, є степені локалізації електронів в них та стабільність валентних підоболонки ізольованих атомів, з яких побудоване тверде тіло.

Виявилось, що деякі властивості цих речовин можна пояснити тільки з позиції теорії колективізованих електронів, а інші властивості – тільки з позиції моделі локалізованих станів Гайтлера – Лондона. Легко бачити, що

зонна теорія і теорія Гайтлера – Лондона взаємно виключають одна одну. Ця суперечність між методами валентних зв'язків і молекулярних орбіталей, або між індивідуальністю елемента, на яку зверталась головна увага в хімії, і зонним характером енергетичного спектра, який брали за основу для більшості фізичних побудов, усувається застосуванням конфігураційної моделі будови твердого тіла.

Конфігураційна модель будови твердого тіла почала формуватися чисто інтуїтивно в хімії і фізиці ще в 1933 році. Великий внесок у її формування і розвиток зробили Г. В. Самсонов, І. Ф. Прядко та Л. Ф. Прядко.

Модель конфігураційної локалізації валентних електронів широко застосовують для опису структури тугоплавких сполук. Ця модель дозволяє досить просто та з єдиних позицій описувати особливості й різноманітності властивостей цих сполук. Недолік цієї моделі – її якісність. Але цей недолік компенсується можливістю цієї теорії пояснювати будь-які властивості з єдиних позицій.

Основою моделі конфігураційної локалізації валентних електронів (КЛВЕ) є низка припущень (постулатів).

Суть першого постулату моделі КЛВЕ є те, що під час утворення конденсованого стану речовини з ізольованих атомів відбувається розподіл валентних електронів цих атомів на локалізовані та колективізовані групи.

Частина електронів локалізується в атомних сферах тих чи інших сортів атомів. Інші електрони розглядаються як колективізовані, такі що блукають між атомними сферами по всьому кристалу і не відрізняються щодо атомних сфер.

Суть наступного постулату моделі КЛВЕ полягає у тому, що не дивлячись на такий поділ зберігається відмінність в атомній симетрії хвильових функцій електронів, тобто s -, p -, d - та f -електронів. Мається на увазі, що з утворенням конденсованої фази зберігається генезис електронних орбіталей.

Атомні сфери, що займають еквівалентні відносно точкової групи вуз-ли кристалічної ґратки, квантово-механічно не відрізняються. Як кількісну міру електронів, що заселяють такі сфери, було запропоновано розглядати статистичну вагу миттєвих електронних об'єднань з однаковою симетрією хвильової функції. Можна уявити, що якщо у якийсь певний момент часу в i -й атомній сфері знаходиться n електронів, а в j -й атомній сфері у той же момент часу – m електронів цієї симетрії, а в k -й атомній сфері – q електронів, де m , n , q – набувають значень цілих чисел від нуля до граничної кількості електронів із цією симетрією хвильової функції в ізольованому атомі (тобто 2 для s -, 6 для p -, 10 для d -, 14 для f -електронів). То у наступний, найближчий до попереднього, момент часу розподіл кількості електронів (електронних конфігурацій) змінюється, але так, що загальна кількість електронів даної симетрії лишається незмінною.

Відносна кількість електронів, що перебувають в атомних сферах, до загальної кількості електронів у конденсованій фазі розглядається як статистична вага КЛВЕ, а відносна кількість атомних сфер, кожна з яких зайнята m -, n -, q - електронами, до загальної кількості атомних сфер розглядається як статистична вага цієї електронної конфігурації. Таким чином, модель КЛВЕ, так само як і будь-яка квантово-механічна модель, розглядає імовірний розподіл електронів у конденсованій фазі.

Наступним постулатом моделі КЛВЕ є енергетична нерівноцінність електронних конфігурацій, локалізованих в атомних сферах. Найстабільнішими, а отже, з максимальним часом життя, вважаються конфігурації, які характеризуються числами m , n , q кратними 1 (для s -електронів), 3 (для p -електронів), 5 (для d -електронів), 7 (для f -електронів), при цьому нуль розглядається як ціле число. Такі “наполовину” заповнені та “цілком” заповнені електронні системи мають сферичну симетричність та найнижчу енергію, як відзначав англійський фізик Генрі ще у 30-ті роки минулого сторіччя.

У моделі КЛВЕ такі електронні конфігурації розглядаються як найстабільніші, що утворюють дискретний набір конфігурацій $s^0, s^1, s^2, p^0, p^3, p^6, d^0, d^5, d^{10}, f^0, f^7, f^{14}$, на тлі електронних конфігурацій безперервного спектру, що відповідає усім іншим можливим числам m, n, q . У моделі КЛВЕ такі стабільні електронні конфігурації розглядаються як валентнозв'язуючі. Максимальні можливості для утворення хімічного зв'язку мають наполовину заповнені конфігурації, оскільки мають найбільшу кількість наполовину заповнених (для окремого атома) комірок фазового простору. При цьому валентні s -конфігурації, що мають лише дві комірки фазового простору і найвищу у вільному атомі енергію, можуть зробити невеликий внесок у міжатомне зчеплення. Стан f -симетрії, навпаки, має дуже низьку енергію, сильно зв'язаний з ядром цього конкретного атома і заекранований електронами більш високих станів. За виключенням деяких особливих випадків, f -електрони не беруть безпосередньої участі в хімічному зв'язку, але в наслідок $d \rightarrow f$ переходів можуть впливати на розподіл d -електронів. Таким чином, найбільший внесок до хімічного зв'язку роблять p^3 та d^5 -конфігурації.

На відміну від розглянутих вище стабільних конфігурацій, конфігурації проміжного спектра розглядають як нестабільні. Вони перебувають у стані безперервного обміну з колективізованими електронами і, по суті, мало відрізняються від них енергією. Ці конфігурації не роблять внеску до міжатомного зчеплення, але дають внесок до електронної теплоємності, паулевського парамагнетизму та інших електронних процесів, пов'язаних з наявністю вільної енергії поверхні Фермі. Статистична вага стабільних атомних конфігурацій (СВАСК) визначається як відношення кількості електронних конфігурацій $m, n, q = 0, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 14$ (залежно від орбітального квантового числа, тобто від типу симетрії хвильової функції s, p, d, f) до кількості можливих конфігурацій в еквівалентних атомних сферах.

З утворенням твердого тіла з ізольованих атомів зовнішні, далекі від стабільних, підоболонки не зберігаються, а зазнають суттєвих змін. Так стан s^2p^2 , характерний для індивідуального атома, легко перетворюється за рахунок $s \rightarrow p$ -збудження у конфігурацію sp^3 у конденсованій фазі; $s \rightarrow p$ -переходи реалізуються легше, якщо у передбачуваному спектрі $sp, sp^2, sp^3, \dots, s^2p^6$ домінують енергетично стійкіші (стабільніші) конфігурації. Атоми із зовнішніми підоболонками s^2p, s^2p^2 прагнуть за рахунок $s \rightarrow p$ -переходів і обміну електронами набути квазістабільної електронної конфігурації sp^3 .

Елементи, у яких ізольовані атоми мають стан s^2p^3 (азот, фосфор) за рахунок $s \rightarrow p$ -переходів за схемою $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + p$, набувають конфігурації або sp^3 (зі слабо зв'язаним електроном), або за рахунок додаткових електронів s^2p^6 . Якщо атоми мають конфігурацію s^2p^4, s^2p^5 , то найімовірніше для них утворення конфігурації s^2p^6 за рахунок додаткових електронів. Наслідком стабільності конфігурації s^2p^6 є одноатомність інертних газів.

Якщо кількість локалізованих d -електронів на один атом більша від нуля або дорівнює п'яти, то в перехідному металі існують стабільні конфігурації d^0 та d^5 , у випадку, коли кількість локалізованих d -електронів від 5 до 10, для перехідних металів характерне утворення стабільних d^5 та d^{10} конфігурацій.

На сьогоднішній день постулат конфігураційної моделі твердого тіла про прагнення до створення стабільних електронних конфігурацій атомами, що приймають участь у хімічному зв'язку, як особливий фізико-хімічний фактор, який впливає на стійкість фаз, надійно обґрунтований і є складовою частиною фундаментальної квантово-статистичної теорії речовини. Цей постулат дозволив пояснити аномально низькі температури плавлення Eu і Yb у ряду рідкісноземельних металів.

Г. В. Самсонов на широкому експериментальному матеріалі показав наявність тісного зв'язку між схильністю елементів до електронних перебу-

дов і особливостями поведінки їх фізичних властивостей у ряду і групі періодичної системи, в різних поліморфних модифікація, в різноманітних фазах та сплавах.

1.3. Фази впровадження

З початком “залізного віку”, коли нашим пращурам вперше вдалося “змішати маленькі атоми вуглецю з великими атомами заліза”, фази впровадження почали відіграють важливу роль в історії людства. Однак сфера застосування фаз впровадження суттєво розширилась лише у середині XX століття, коли виникла необхідність у цих речовинах як у науці, так і у виробництві.

І до того ж, у цей час більша частина перехідних металів, що є основою фаз впровадження, стала відносно доступною.

Наступні приклади дають уяву про різноманітність тих матеріалів, явищ та процесів, в яких важливу роль відіграють атоми, що впроваджуються у міжвузловини металевої ґратки:

1. Утворення фаз впровадження в продуктах чорної металургії забезпечує можливість проводити закалювання сталі і отримання карбідів. Окрім того, фази впровадження присутні в сталі у вигляді шкідливих домішок, кількість яких необхідно зводити до мінімуму.

2. Тугоплавкі тверді сплави, які застосовуються для виготовлення інструменту, є в основному фазами впровадження.

3. Процеси окислення та дифузії в твердому стані пов’язані з існуванням атомів у міжвузловинах.

4. Виникнення фаз впровадження зазвичай відбувається під час утворення твердих поверхневих покриттів, наприклад під час азотування.

5. Виникнення скупчень міжвузлових атомів у вигляді мікросегрегацій, наприклад на дислокаціях, границях зерен та у вигляді включень, часто визначають механічну міцність або, навпаки, крихкість сплавів, які використовуються як за нормальних умов, так і за низьких та високих температур.

6. Шляхом ядерного опромінення металів можна створити штучні фази впровадження, що може дозволити значно розширити область застосувань фаз впровадження.

7. Проблема теплостійких матеріалів, які здатні протидіяти все вищим і вищим температурам, наприклад у газових турбінах, двигунах ракет та металургійних печах, вимагають виключних жаростійких властивостей, які можна отримати лише застосовуючи деякі сполуки, що є фазами впровадження.

Чітко визначити поняття “фаза впровадження” складно. Вперше цей термін використав Хегг у своїй класичній роботі по структурі карбідів, нітридів, гідридів та боридів перехідних металів. У цьому терміні було відображено характерні особливості кристалічної ґратки отриманого матеріалу. До того ж, у цьому терміні як би мається на увазі незалежне існування ґратки чистого металу, яка є материнською ґраткою – матрицею для різного роду додаткових атомів (меншого розміру), що впроваджуються у її “міжвузлові порожнини”. Ця ґратка може в той же час існувати і без них. Проте, у деяких найважливіших випадках таке трактування поняття “фаза впровадження” неприйнятне. В усіх карбідах та інших фазах впровадження – сполуках перехідних металів – атоми неметалу є невід’ємною частиною матеріалу і без них металева ґратка має зовсім інші властивості.

У ширшому визначенні повинно бути відображено значення не тільки геометричних особливостей ґратки, але й природа хімічного зв’язку в ній. Наприклад, фази впровадження можна було б визначити як речовини, в яких домінуючу роль відіграють хімічні зв’язки між атомами металу, а атоми не-

металу настільки малі, що розміщуються всередині металевої ґратки (в її міжвузловинах), не викликаючи викривлення її симетрії або викликаючи незначні викривлення. Це застереження, що припускає деяке викривлення симетрії ґратки, є дуже важливою “умовою гнучкості” наведеного визначення, яке дозволяє включити в число фаз впровадження більшу кількість речовин.

Хегг використав термін “фаза впровадження” у дуже обмеженому сенсі, застосовуючи його до речовин, в яких “атоми Н, В, С та N розташовуються всередині простої металевої ґратки”. Останнім часом поняття “фаза впровадження” набуло ширшого значення: до фаз впровадження почали відносити також сполуки кисню, кремнію та деяких інших елементів.

Детальна картина розподілу структур між різними типами наведено на рис. 1. Серед металів, що є матрицею фаз впровадження, спостерігається сильна тенденція до утворення щільних упаковок атомів, які мають координаційне число 12 або близьке до 12 ($\sim 50\%$), інші – число 8 та менше. Тобто 55 структур зі 109 відомих структур чистих металів, що відповідають 75 металевим елементам та їх поліморфним модифікаціям. Найбільша кількість металів тяжіє до утворення гранецентрованої кубічної (ГЦК) або гексагональної щільнопакованої (ГЦП) структур: до них відноситься абсолютна більшість структур з цих 50% , а саме 23 до ГЦК (що складає 21%) і 28 до ГЦП (26%).

Необхідно відмітити, що серед 18 модифікацій перехідних металів IV-VI груп періодичної системи елементів щільнопакованими є лише 4 (тобто 22%). Тоді, як всі найбагатші металом 24 фази впровадження – карбіди та нітриди, що утворені цими елементами – мають щільнопаковані металеві ґратки. Іншими словами, маленькі атоми неметалів, впроваджені у металеву ґратку, спричиняють до утворення більш одноманітних структур фаз впровадження. Цей вплив міжвузлових атомів на структуру пояснюється, головним чином тим, що вони є донорами електронів для ґратки металу. Вплив

цих міжвузлових атомів виявляється не стільки завдяки їх власному об'єму, скільки через заповнення орбіталей атомів металів материнської ґратки.

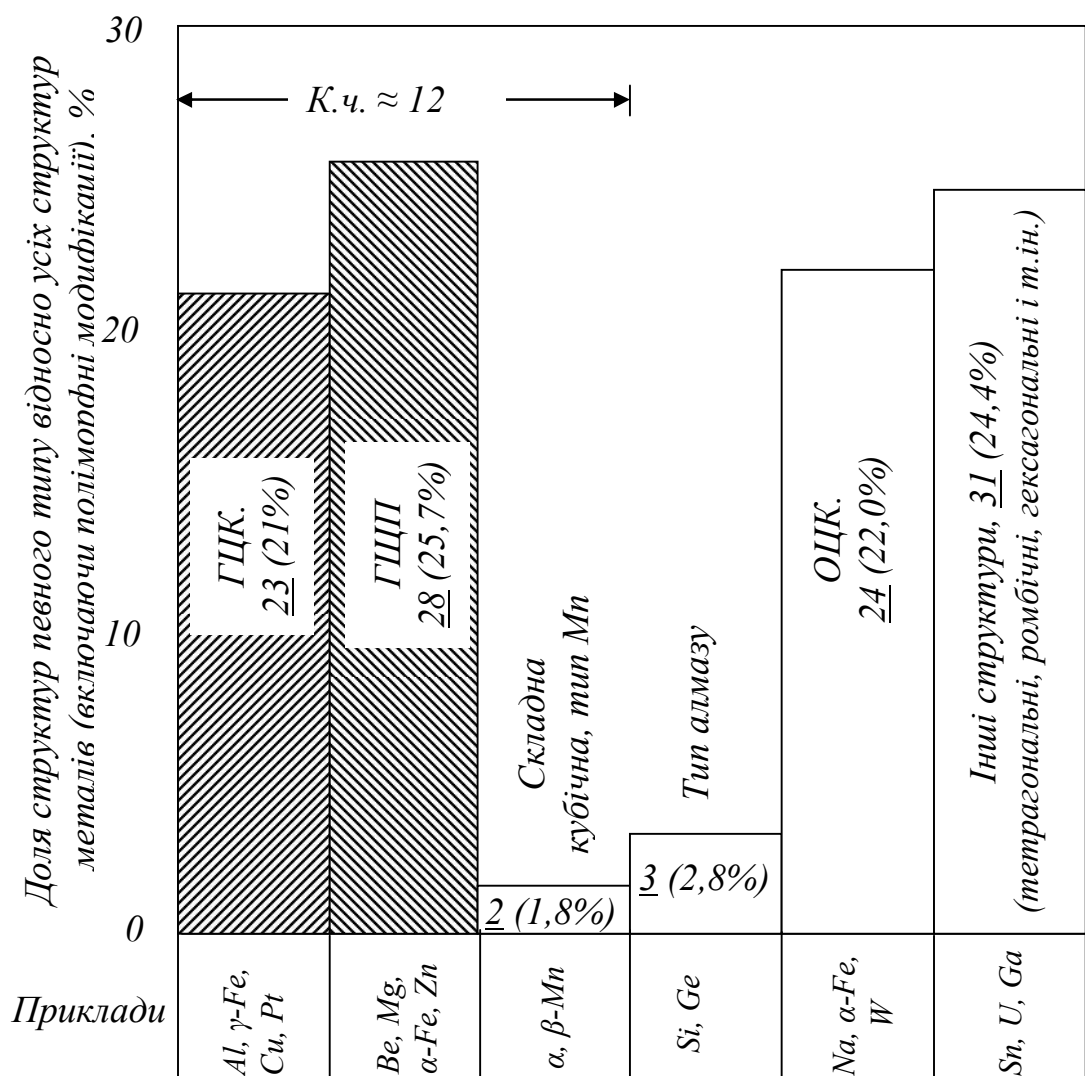


Рис. 1. Статистична картина розподілу кристалічних структур чистих металів (всіх їх модифікацій включно) за типами

ГЦК – гранецентрована кубічна структура; ОЦК – об'ємцентрована кубічна структура; ГЦП – гексагональна щільнопакована структура; к.ч. – координаційне число

Фази впровадження можна розділити на такі класи:

- тверді розчини впровадження, наприклад вуглець в аустеніті, кисень в Ti, Zr;

- сполуки впровадження, наприклад карбіди заліза в сталях, WC , TiC , Fe_4N тощо; загалом – гідриди, карбіди, нітриди і боридаи перехідних металів, деякі оксиди та силіциди;

- речовини, які є перехідними між двома попередніми класами, наприклад мартенсит в сталях, багаті металом “напівкарбіди”;

- тимчасові фази впровадження, або “потoki міжвузлових атомів”, які існують, наприклад, під час проходження процесів дифузії, окислення тощо;

- штучні фази впровадження, які створюються шляхом опромінення.

До атомів, які можуть розташовуватись у міжвузловинах металевій ґратки, належать:

- атоми неметалів H , C , N , O , B , Si , а також (умовно) P та S ;

- атоми того ж самого металу, з якого побудовано материнську ґратку, або атоми інших металів;

- до груп 1 та 2 можна додати (як еквівалент атомів) вакансії та електрони.

Включення останніх у перелік є неабияким важливим кроком, так як математичні методи опису їх поведінки в ґратці та поведінки звичайних міжвузлових атомів у багатьох відношеннях дуже схожі, і такі явища, як утворення ґраток, дефектних за одним із компонентів, і відхилення від стехіометрії загалом можуть розглядатися у рамках теорії фаз впровадження.

У наведеному вище переліку атоми Si та B є граничними у тому сенсі, що в силіцидах і (у меншій мірі) у боридах стають важливими прямі зв'язки $Si - Si$ і $B - B$ і їх цілком можна розглядати, як речовини, що є перехідними від фаз впровадження до істинно металевих сполук.

Відмітимо, між іншим, такий цікавий факт: H , C , N і O – головні елементи, що приймають участь в утворенні фаз впровадження – у той же час є й головними елементами органічної хімії (і живої матерії). Ці елементи мають не лише маленькі розміри атомів, а ще й специфічну електронну струк-

туру, яка з одного боку (у перехідних металах), спричиняє утворення міцних зв'язків за рахунок переходу електронів на незавершені внутрішні оболонки атомів металів і, з іншого боку (в молекулах органічних сполук), обумовлює утворення і різноманітність зв'язків складних, але таких, що легко руйнуються.

Важливою особливістю фаз впровадження є те, що подібно щільнопакованим металам вони кристалізуються у ґратки, які можна представити у вигляді упаковок атомних шарів, що чергуються у послідовності ...*ABABAB*... (наприклад, у випадку Nb_2C , W_2C) або ...*ABCABC*... (наприклад, у NbC , TiC). Атоми неметалів розташовуються у проміжках між металевими атомними шарами, і можна вважати, що обумовлені ними хімічні зв'язки перешкоджають легкому ковзанню внаслідок «зчеплення» металевих шарів, що спричиняє до збільшення твердості та крихкості.

У зв'язку з цим особливого значення набуває відхилення від стехіометрії, наприклад брак атомів карбону або надлишок атомів кисню спричиняє утворення у шарах металевих атомів локальних викривлень і неправильної форми “складок”, які чинять ще більший опір ковзанню шарів металу. Відхилення від стехіометрії можуть обумовлювати цікавий побічний ефект: вони полегшують перебіг дифузії завдяки виникненню дірок і порожнин більшого розміру; деякі міжвузлові атоми діють за цих умов як “гвинтовий затвор”, який допомагає руху інших. Це також може бути обумовлене утворенням скупчень різнорідних міжвузлових атомів, наприклад за одночасної присутності C і O або B і C.

Особливий інтерес у цьому відношенні представляє монокарбід вольфраму WC та ізоморфні йому MoC , MoN та ін. Їх проста гексагональна структура (рис. 2) відповідають упаковці металевих шарів типу ...*AAAA*..., яка не спостерігається в чистих металах; вона стає можливою тільки завдяки тому, що шари атомів металу чергуються із шарами атомів карбону. Такі шари

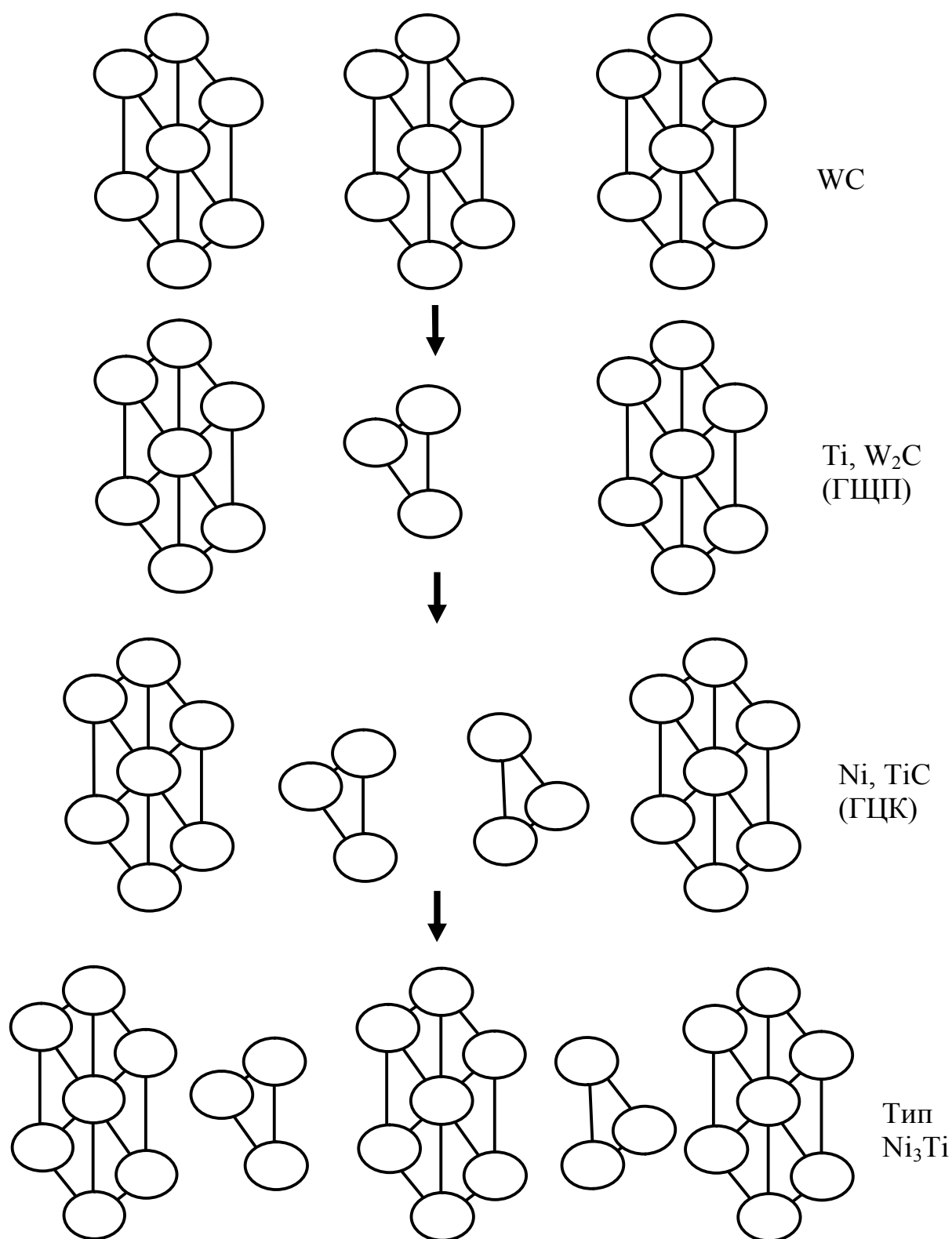


Рис. 2. Геометрія деяких структур фаз впровадження

карбону в карбіді вольфраму можна розглядати як аналогічні шарам у чистому вуглеці, а саме у графіті, тобто можна вважати, що структура WC буквально складається з гексагональних графітоподібних шарів карбону та вольфраму, які чергуються. Але в карбіді вольфраму відсутні ковалентні зв'язки C – C, а існують лише зв'язки W – C.

У випадку боридів у гратці фази впровадження між шарами металевих атомів можуть існувати сітки (одно-, дво- та тривимірні) ковалентно-зв'язаних атомів бору; в карбідах такі сітки з карбону не утворюються, але вони є у вільному графіті.

У нітридах також домінує ця цікава суміш гексагональної упаковки простого типу і щільнопакованої. Так у системі Ta – N є низка сполук – Ta_{2,5}N, Ta_{1,2}N та TaN, які (в указаній послідовності) мають гексагональну упаковку щільного типу, простого типу і нового типу, яка є сумішню щільної та простої упаковок.

Контрольні питання

1. Яким чином змінювався погляд на речовини, що відносять до тугоплавких?
2. Визначення та класифікація тугоплавких сполук.
3. Поясніть як змінювались уявлення про речовину та матеріали з цієї речовини.
4. Розкрийте причини виникнення різноманітних моделей конденсованого стану речовини. Наведіть приклади таких моделей.
5. Розкрийте основні положення конфігураційної моделі речовини.
6. Які електронні конфігурації у конфігураційній моделі речовини вважаються валентноутворюючими? Поясніть чому.
7. За якими ознаками сполуки відносять до “фаз впровадження”?

8. Поясніть сутність правила Хегга.
9. Поясніть різницю між поняттями “фаза впровадження” та “твердий розчин впровадження”. Які сполуки утворюють перехідні метали з легкими неметалами?
10. Які елементи утворюють тугоплавкі сполуки та які види зв'язку виникають в них?
11. Чому і яким чином відбувається перебудова первинної кристалічної ґратки металу під час утворення тугоплавких сполук?

2. КАРБІДИ

Тугоплавкі карбіди перехідних металів IV-VI груп мають найвищі температури плавлення і багато інших цінних фізичних та фізико-хімічних властивостей і є найперспективнішими матеріалами сучасної високотемпературної техніки.

2.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-карбон

Фазові діаграми систем перехідних металів IV групи (Ti, Zr, Hf) з карбоном дуже схожі одна на одну (рис. 3). Для них характерна тільки одна карбідна фаза – монокарбід зі структурою типу NaCl і широкою областю гомогенності.

Усі ці фази типу NaCl плавляться конгруентно, якщо вони мають приблизно стехіометричний склад, або утворюють евтектики з карбоном за вищих його концентрацій. І температури плавлення їх набагато вищі від температури плавлення відповідного перехідного металу.

Кожний з металів цієї групи зазнає алотропних перетворень, у процесі яких низькотемпературна α -фаза з гексагональною щільнопакованою (ГЦП) структурою перетворюється у високотемпературну β -фазу з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) структурою.

Фазові діаграми карбідних систем металів V групи (V, Nb, Ta) складніші. Для них характерна наявність, крім монокарбідів, субкарбідів типу M_2C . Системи Nb – C та Ta – C подібні, від системи V – C вони відрізняються головним чином шириною області гомогенності і точкою плавлення монокарбиду. Ці діаграми до кінця не досліджені. Існує ціла низка питань ще не до кінця з'ясованих.

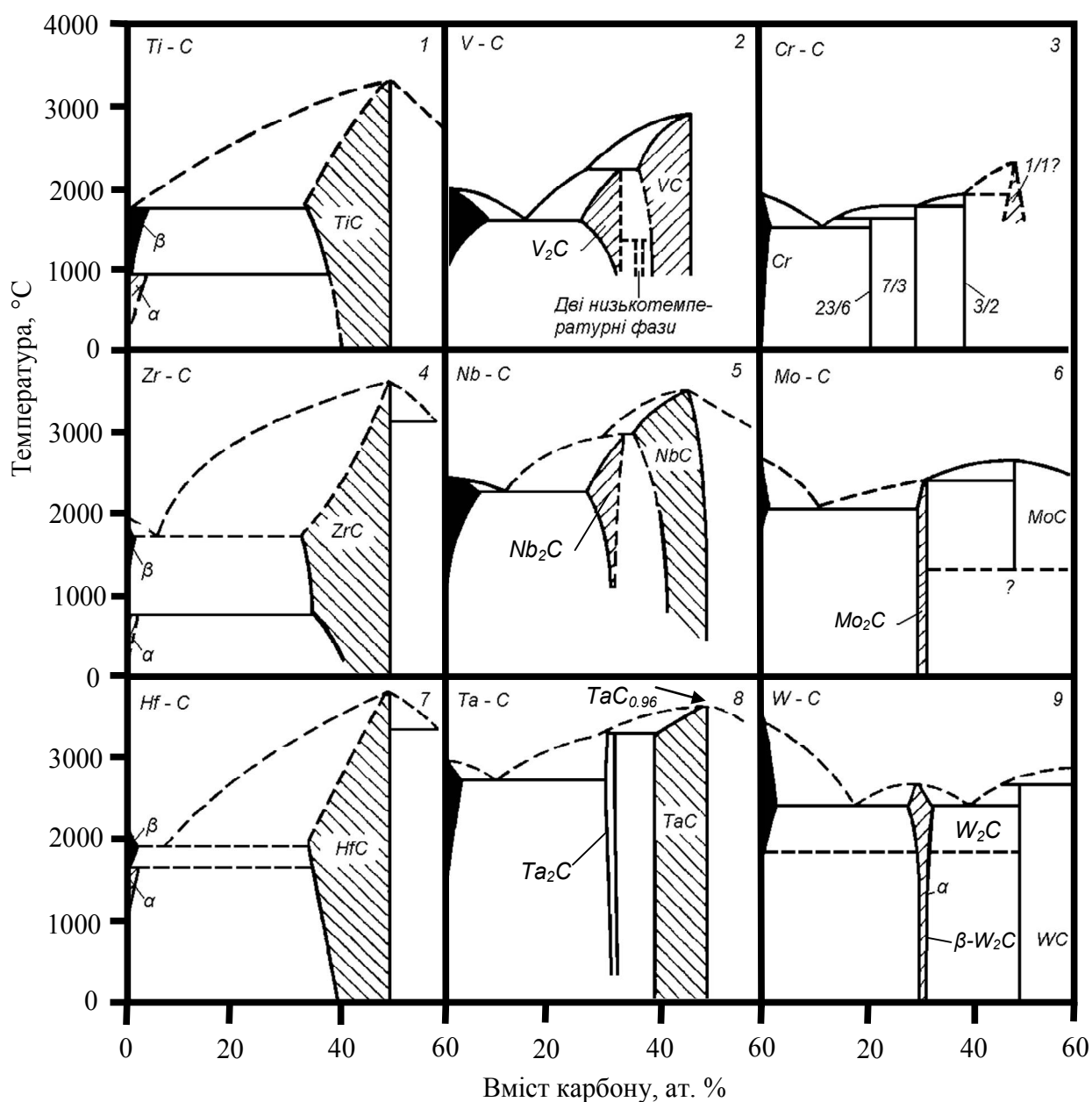


Рис. 3. Діаграми стану подвійних систем метал – карбон

Ще складнішими є *фазові діаграми карбідних систем металів VI групи* (Cr, Mo, W). До того ж вони відрізняються між собою. Діаграма стану Cr – C взагалі не схожа на діаграми систем Mo – C та W – C або карбідних систем металів IV-V груп. Це пов'язано з тим, що в карбідах хрому атоми металу не утворюють щільноупакованих структур.

Отримати діаграми стану систем Мо – С та W – С надзвичайно важко, оскільки деякі фази стійкі лише за дуже високих температур.

Відомості про систему Мо – С дуже суперечливі. Точно встановлене існування гексагонального карбіду Mo_2C з упаковкою типу ...*ABABAB*... стосовно МоС на тепер відомо про існування щонайменше п'яти структур:

1) γ -МоС; проста гексагональна ґратка, подібна до WC ($a = 2,898$, $c = 2,809$ Å);

2) ГЦК зі складною невивченою субструктурою;

3) гексагональна модифікація з $a = 3,00$ і $c = 14,58$ Å, яка, проте, може виявитись іншою інтерпретацією структури 2);

4) γ' -МоС (метастабільний): гексагональна ґратка $a = 2,932$, $c = 10,97$ Å;

5) ще одна модифікація « η -МоС», яка була отримана за високих тисків, зі складною гексагональною щільнопакованою структурою. Виникнення тієї чи іншої модифікації в значній мірі залежить від методу отримання карбіду і від термічної обробки, хоча характер цієї залежності поки не з'ясовано;

6) МоС з гранецентрованою кубічною ґраткою (α -МоС). Цю модифікацію було отримано за температур 1800-2500° С і тисках 4-7 ГПа і її вдалося зберегти за атмосферного тиску; період ґратки склав $a = 4,27$ Å.

Атоми металу у цих карбідах мають такі послідовності упаковки:

- Mo_2C : ...*ABABAB*...;

- γ -МоС: ...*AAAAA*... (аналогічно WC) або ...*ABCACBABCACB*... (упаковка близька до структури типу NaCl ...*ABCABC*...);

- γ' -МоС: ...*AABBAABB*...;

- η -МоС: ...*ABABAB*...;

- α - МоС: ...*ABCABCABC*... .

Таким чином, можна сказати, що з точки зору структури карбідів і їх стійкості молибден займає у другому довгому періоді проміжне положення

між простими стійкими карбідами і складнішими метастабільними карбідами.

Для багатьох карбідів, як і для інших фаз впровадження, характерна схильність до відхилення від стехіометрії. У першу чергу це стосується карбідів з кубічною (типу NaCl) структурою. На рис. 4 наведено відомості про граничне відхилення складів різних карбідів від стехіометричного. Як видно, для кубічних монокарбідів тенденція до дефіциту атомів карбону найсильніше виявляється у IV групі і слабшає у V (де, проте, спостерігається слабо виражена тенденція до виключення строго стехіометричного складу 50/50 з можливого інтервалу гомогенності). У кожній колонці інтервал зміни складу розширюється зі збільшенням атомної маси металу. Для хрому – елемента VI групи – можна вважати, що гіпотетична область розчинності карбону пригнічена і заміщена трьома різними карбідами зі складною структурою; це викликано меншим розміром атома металу.

Для гексагональних карбідів типу M_2C відхилення від стехіометрії значно менше, ніж у кубічних карбідів: перехід до гексагональної упаковки можна по суті розглядати як кінцевий результат надзвичайного збільшення відношення кількості вакансій до кількості атомів карбону у ґратці монокарбіду зі зменшенням вмісту карбону. Необхідно відзначити, що у IV групі разом із відсутністю карбідів типу M_2C (наприклад, Ti_2C) спостерігається утворення карбідів MC з найбільш дефектною ґраткою; у V групі граничні відхилення від стехіометрії в карбідах MC значно менші, але утворюються карбіди M_2C . Окрім того, як видно з діаграми стану $Ti - C$ (рис. 3), у цій системі за малих концентрацій карбону має місце перитектоїдна реакція $\beta-Ti + TiC \rightarrow \alpha-Ti$, що відповідає перетворенню у гексагональну фазу, яка є твердим розчином карбону у титані, а не карбідом.

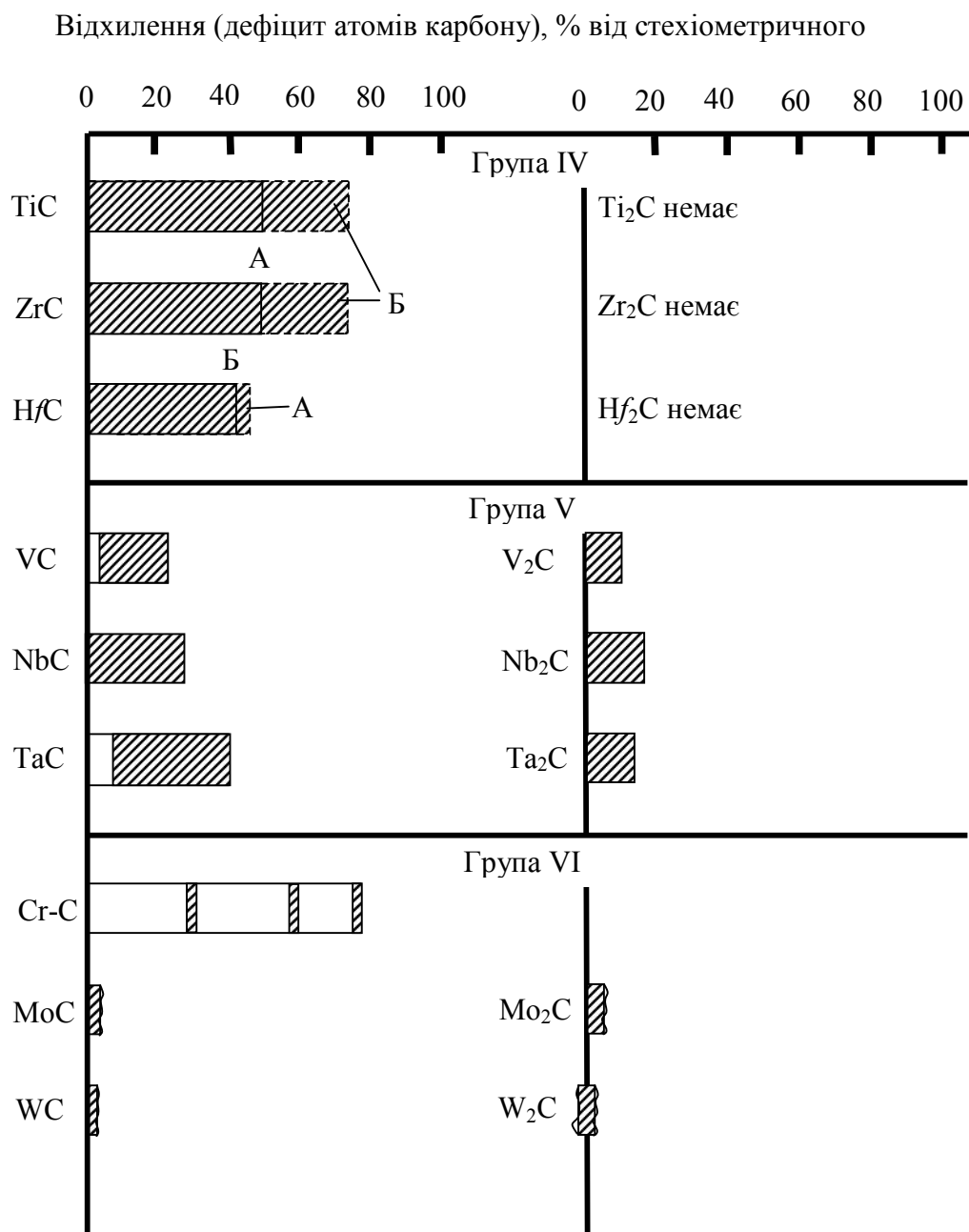


Рис. 4. Відхилення від стехіометрії в карбідах.
А – за даними Березовського; Б – за даними Самсонова.

2.2. Кристалохімія тугоплавких карбідів

У 1931 році Хегг сформулював ряд цікавих емпіричних правил побудови кристалічних структур карбідів, нітридів, боридів та гідридів. І хоча на тепер відомі деякі винятки з цих правил, їх основні положення лишаються в силі.

Відповідно до правила Хегга типи структур карбідів, нітридів, боридів та гідридів перехідних металів визначають співвідношенням радіусів

$$r = r_x / r_{Me} ,$$

де r_x, r_{Me} – радіуси атомів елемента, що впроваджується, та перехідного металу відповідно.

Якщо це співвідношення менше за 0,59, то атоми металу утворюють прості структури: гранецентровану кубічну (ГЦК), об'ємоцентровану кубічну (ОЦК), гексагональну щільнопаковану (ГЦП) та просту гексагональну (ПГ). У свою чергу, атоми легких елементів розміщуються у найбільших міжвузловинах досить простих структур металу. Міжвузловина обов'язково повинна бути меншою за впроваджуваний у неї атом, бо інакше зв'язок між атомами металу та неметалу буде недостатньо сильний і структура буде нестійкою. Однак міжвузловина не може бути набагато меншою за атом неметалу, бо його впровадження спричинить таке розширення первісної ґратки металу, що взаємодія метал – метал стане слабкою і структура також втратить свою стійкість.

Якщо r більше за 0,59, то сполуки перехідних металів утворюють складні та шаруваті структури. Складні структури утворюються для того, щоб не допустити надмірного розширення структури металу порівняно більшими атомами неметалу, що впроваджуються.

Кристалічні структури сполук металів з неметалами докорінно відрізняються від структур твердих розчинів впровадження неметалів у відповідний перехідний метал. Кристалічна структура метала змінюється з утворенням карбідних сполук; за винятком кобальту. Якщо елемент має ГЦП структуру, то він не утворює карбідів з гексагональною металевою підґраткою (табл. 1).

Таблиця 1. Структури металів та фаз впровадження

Група	Елемент	Структури металів		Кубічна підґратка для атомів металів у карбіді і нітриді	Гексагональна підґратка для атомів металів у карбіді і нітриді
		ОЦК	ГЦК		
IV	Ti	+	+	+	—
	Zr	+	+	+	—
	Hf	+	+	+	—
V	V	+	—	+	+
	Nb	+	—	+	+
	Ta	+	—	+	+
VI	Cr	+	—	+	+
	Mo	+	—	+	+
	W	+	—	+	+

Якщо елемент має ГЦК структуру, то він не утворює карбідів з кубічною металевою підґраткою. Якщо елемент має ОЦК структуру і не має алотропних модифікацій з найщільнішими упаковками, то він утворює сполуки з гексагональними і кубічними підґратками металу.

Кристалічні структури карбідів можна характеризувати як за атомами металу, так і за атомами вуглецю. За розташуванням атомів металу можна виділити такі кристалічні структури:

1) прості структури – ГЦК, ГЦП, ПГ та змішані, що складаються з комбінації вищезгаданих;

2) складні структури – M_3C_2 , M_7C_3 , $M_{23}C_6$.

За розташуванням атомів карбону структури можна розділити на такі групи (рис. 5):

3) типу октаедра – атом карбону знаходиться в центрі октаедра, утвореного шістьма атомами металу (наприклад, карбіди ГЦК та ГЦП структур);

4) типу призми – атом карбону знаходиться у центрі тригональної призми, утвореної шістьма атомами металу (наприклад, карбіди групи простої гексагональної структури, M_3C_2 , M_7C_3);

5) типу додекаедра – атом карбону перебуває в центрі додекаедра, утвореного атомами металу (наприклад, карбіди типу $M_{23}C_6$).

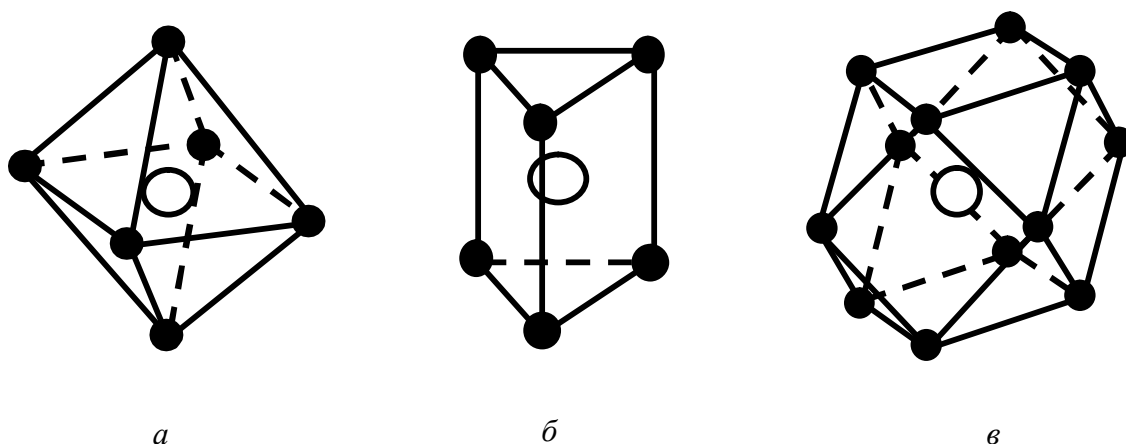


Рис. 5. Розміщення атому вуглецю в карбіді: *a* – тип октаедра; *б* – тип призми; *в* – тип додекаедра

Карбіди багатьох перехідних металів за структурою та фізико-хімічними властивостями є типовими фазами впровадження або близькими до них фазами. Відмінною особливістю структур таких фаз є те, що атоми неметалу в них розміщуються в октаедричних, тригонально-призматичних або

тетраедричних міжвузловинах найщільніших (кубічній або гексагональній) упаковках атомів металу. Октаедричне оточення є переважаючим.

Для загального розгляду кристалічних структур таких фаз атоми можна вважати сферами. Кожний атом вуглецю оточений шістьма рівновіддаленими атомами металу, центри яких утворюють навколо атому карбону правильний октаедр. Для карбідів загалом справджується сформульований Полінгом принцип кристалічної стійкості координаційних ґраток – зниження стійкості при переході від упаковки координаційних поліедрів, що з'єднані спільними вершинами, до поліедрів, що мають спільні ребра та спільні грані.

Упаковка октаедрів, з'єднаних спільними ребрами, утворює ґратку типу NaCl. Такий тип ґраток характерний для більшості стабільних карбідів. Цей елемент структури, упакований різними способами, трапляється у більшості структурних типів бінарних та полікомпонентних карбідів. У комплектній ґратці типу NaCl атом металу також оточений шістьма атомами карбону, що утворюють навколо нього октаедр $[MC_6]$. Однак октаедри $[CM_6]$ та $[MC_6]$ не еквівалентні у структурно-хімічному розумінні. Карбіди зі структурою типу NaCl мають досить широкі області гомогенності з різною степенню заповнення октаедричних міжвузловин атомами карбону (тобто з різною кількістю вакансій карбону або “порожніх” октаедрів $[\square]M_6$). У той же час металева підґратка (упаковка) у межах області гомогенності карбіду залишається комплектною – структурних вакансій атомів металу у такій упаковці немає. Таким чином, октаедр $[CM_6]$ має суттєво постійний, а октаедр $[MC_6]$ – змінний склад і його структурна формула може бути записана як $[MC_{6-x}]$. Стійкість структури NaCl зі збільшенням у ній частки “порожніх” октаедрів $[\square]M_6$, тобто кількості карбонових вакансій, обумовлена здатністю інших октаедрів $[CM_6]$ утримувати систему упаковки, протидіючи напруженням нерівномірного стиснення порожніх октаедрів навколо карбонової вакансії,

яке зумовлене прямими обмінними зв'язками $M - M$. Такі напруження, природно, збільшуються з утворенням суміжних порожніх октаедрів і можуть за відповідної концентрації вакансій привести до перебудови системи упаковки надструктурним упорядкуванням “порожніх” октаедрів (карбонових вакансій) (рис. 6) або до виникнення нової фази з нижчою симетрією і іншим мотивом упаковки октаедрів. Гранична концентрація карбонових вакансій, яку “витримує” упаковка залежить, природно, від співвідношення міцності зв'язку $M - C$ (у комплектних октаедрах, що прагнуть “зберегти” упаковку) і зв'язку $M - M$ у порожніх октаедрах, що прагнуть змінити її для набуття щільнішої упаковки атомів металу.

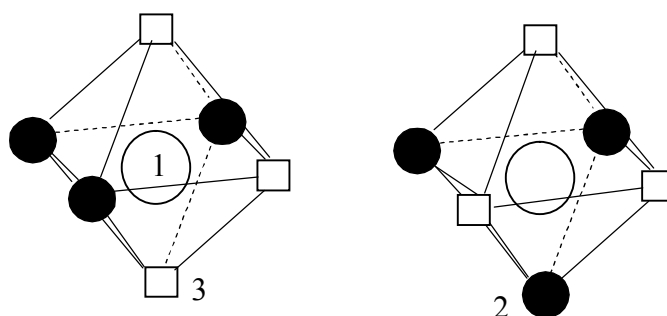


Рис.6. Можливе розташування трьох вуглецевих вакансій у монокристалах зі структурою NaCl: 1 – M ; 2 – C ; 3 – вакансія C

Взаємодію між атомами металу в гратці карбіду визначають:

- 1) кількість його валентних електронів, не зайнятих у зв'язку з карбоном;
- 2) степеню взаємного перекриття валентних орбіталей у напрямках зв'язку $M - M$ (тобто відносної віддаленості атомів металу один від одного, що залежить від співвідношення радіусів металу та карбону);
- 3) стабільність електронних конфігурацій у зв'язку $M - M$;

4) степінь екранування цих зв'язків електронами карбону.

Для карбідів металів IV групи (Ti, Zr, Hf) термодинамічна рівновага кількості пар суміжних “порожніх” октаедрів може бути достатньо великою (понад 50 %) без перебудови ґратки.

Структура та властивості карбідів перехідних металів систематично і постійно змінюються зі зміною положення металу у періодичній системі.

Метали IV і V груп утворюють найбільш тугоплавкі карбіди з кубічною або гексагональною щільнопакованою ґраткою з атомів металу. За цими карбідами ідуть менш стійкі карбіди металів VI групи, з яких карбіди молібдену та вольфраму ще зберігають прості структури, але карбіди хрому мають складніші структури з великими елементарними комірками.

Ще однією важливою відмінністю є те, що карбіди IV групи утворюють лише монокарбіди типу MC (TiC, ZrC, HfC), склад яких може значно відхилятися від стехіометричного, у той час як метали V групи разом з карбідами MC (VC, NbC, TaC) утворюють карбіди M_2C з гексагональною щільнопакованою структурою (рис. 7). Області гомогенності для металів цієї групи звужуються, хоча вони лишаються все ще достатньо широкими.

Тенденція до різноманітності форм та звуженню областей гомогенності зберігається і для карбідів металів VI групи. У цьому випадку розміри металевих атомів стають настільки малими, що під час утворення карбідів відбувається або сильне викривлення кристалічної ґратки металу (Cr), або зміна послідовності пакування (Mo, W). Однак це має відношення лише до монокарбідів і не розповсюджується на нижчі карбіди M_2C . У випадку найбагатшого карбоном карбіду хрому (Cr_3C_2) є відомості про утворення прямих зв'язків C – C і ланцюжків з атомів карбону подібно до ланцюжків з атомів неметалу в боридах та силіцидах, але значно міцніших. Утворення зв'язків C – C спостерігається також у сполуці “MoC” і в простій гексагональній ґратці WC.

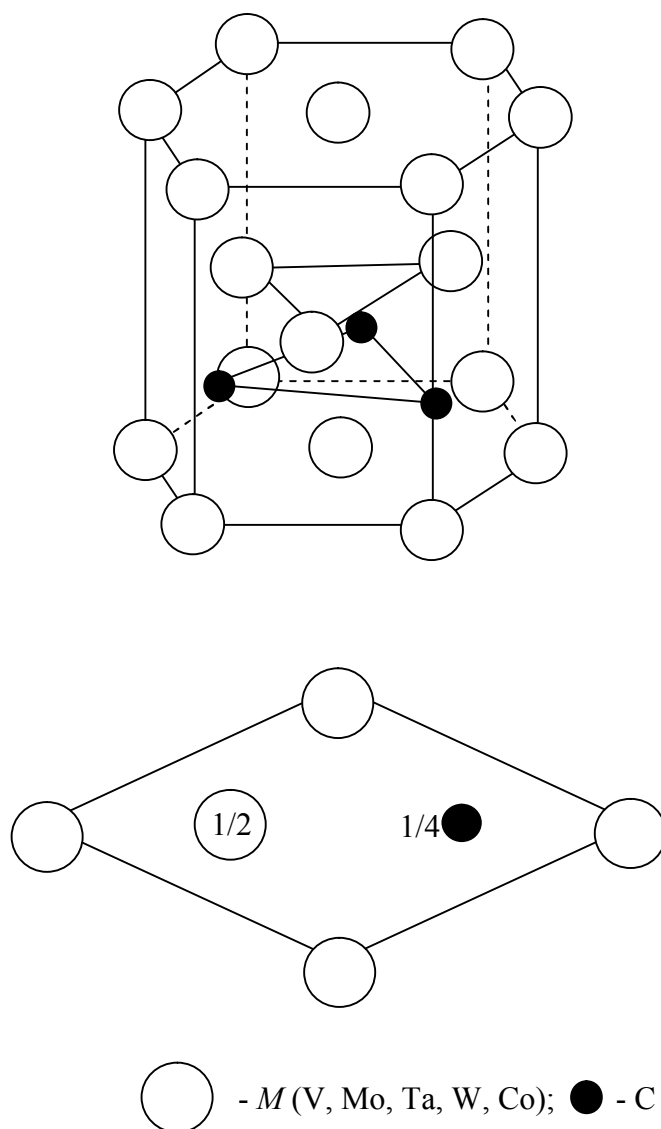


Рис. 7. Структурний тип M_2C

2.3. Огляд основних властивостей карбідів

Карбіди перехідних металів мають досить своєрідні властивості.

Упровадження атома неметалу в ґратку атому перехідного металу – не просте розміщення атома неметалу у порах ґратки металу, а процес, що супроводжується утворенням сильних хімічних зв'язків між атомами металу та

неметалу, принципово змінюючи їх хімічну індивідуальність та фізичні властивості.

Під час утворення карбідів перехідних металів відбувається своєрідна конкуренція двох основних процесів: зв'язок $M - M$ прагне до стабілізації d^5 -конфігурації атомів металу, а зв'язок $M - C$ – до утворення стабільних sp^3 -конфігурацій атомів карбону.

Важливою властивістю карбідів є дуже висока твердість, відповідальними за яку є sp^3 -конфігурації атома карбону. Ці сполуки належать до найтвердіших. Мікротвердість багатьох бінарних карбідів коливається у межах від 20 до 60 ГПа, що відповідає мікротвердостям Al_2O_3 та алмазу, саме тому карбіди використовують як різальний інструмент та для отримання зносостійких поверхонь деталей. Найбільшу твердість мають карбіди перехідних металів IVA підгрупи як наслідок максимальної стабілізації sp^3 -конфігурацій нелокалізованими електронами металів. Твердість карбідів VIA підгрупи найнижча через найменшу стабілізацію, а можливо і дестабілізацію sp^3 -конфігурації атомів карбону.

Ще одна виняткова особливість карбідів перехідних металів є дуже високі температури плавлення. Деякі карбіди плавляться або розкладаються за температур понад 3000 °С. Температури плавлення карбідів зазвичай вищі, ніж у відповідних перехідних металах.

Температуру плавлення тугоплавких карбідів визначає головним чином наявність нелокалізованих розпушувальних електронів. Із переходом від TiC до ZrC та HfC температура плавлення зростає (3150, 3530, 3890 °С відповідно) із ростом локалізації валентних електронів атомів металів. Під час утворення карбідів металів V групи, атоми яких є менш сильними донорами, ніж атоми металів IV групи, за рахунок деякого переважання делокалізації sp^3 -конфігурацій атомів карбону над локалізацією валентних електронів атомів металів температура плавлення дещо знижується (2810, 3480, 3880 °С

для VC, NbC, TaC відповідно). У карбідів металів VI групи зниження СВАСК d^5 стає ще суттєвішим, що приводить до зменшення температури плавлення (карбіди хрому – 1550-1900 °C; Mo₂C – 2418; W₂C – 2700 °C). Про зменшення частки зв'язку $M-C$ у карбідах металів V групи порівняно з карбідами металів IV групи свідчить те, що приріст температури плавлення цих карбідів порівняно з температурою плавлення відповідного металу вже становить тільки близько 1000 °C, замість 1500 °C. Подальше зниження частки зв'язку $M-C$ у карбідах металів VIA підгрупи приводить до того, що температури плавлення цих карбідів навіть нижчі за температури плавлення відповідних металів.

Імовірно, що найважливішою властивістю цієї групи карбідів є дефектність їх структури. Ідеальна стехіометрія у цих фазах зазвичай не спостерігається, для них більш характерне відхилення від стехіометрії. Ці фази існують у широкій області складів, при цьому у неметалевій підґратці можливі значні концентрації вакансій (до 50 атомних часток, %), у той час, як у металевій підґратці концентрація вакансій набагато менша. У деяких випадках навіть за стехіометричного складу в обох підґратках можуть існувати помітні концентрації вакансій (декілька атомних часток, %). Вдалося встановити, що якщо значна частина неметалевих позицій вакантна, то в їх розташуванні спостерігається тенденція до утворення дальнього порядку. Така залежність спостерігається майже в усіх субкарбідах та деяких монокарбідах. Наявність великих концентрацій вакансій, упорядкованих або не упорядкованих, суттєво впливає на такі властивості матеріалів, як термодинамічні, механічні, електричні та магнітні. Відмінності технологій отримання може бути причиною різної дефектності, і як наслідок, різних властивостей карбідів.

Кристалічні структури карбідів можна розглядати як геометричне розташування впроваджених атомів і вакансій у порівняно просту ґратку металевих атомів або як геометричне розташування координаційних поліедрів,

основу яких складає октаедричне оточення атомів карбону металевими атомами.

Структури карбідів ускладнюються зі збільшенням статистичної ваги стабільних d -конфігурацій атомів металу і зменшення їх атомного радіуса, а їх кристалохімічна стійкість зменшується. Це проявляється у зменшенні теплот утворення і температур плавлення карбідних фаз і переважно інконгруентного характеру плавлення. За достатньо високої статистичної ваги стабільних конфігурацій локалізованих d -електронів у перехідних металах утворення координаційних ґраток карбідних фаз стає взагалі неможливо.

Перехідні метали з числом d -електронів більше п'яти характеризуються одночасною наявністю стабільних електронних конфігурацій d^5 - та d^{10} -типу. Зі збільшенням числа d -електронів СВАСК конфігурації d^5 -типу, локалізовані на зв'язках $M - M$, та СВАСК sp^3 -конфігурацій знижується, одночасно зростає статистична вага конфігурацій d^{10} -типу, локалізованих на іонних основах металевих атомів.

Карбіди перехідних металів хімічно стійкі за кімнатної температури і слабо кородують тільки в дуже концентрованих кислотах. Винятком з цього загального правила є VC, який повільно окислюється на повітрі за кімнатної температури. За високих температур карбіди легко окислюються до оксидів. Хімічна активність і термодинамічні властивості цих сполук залежать від відносного вмісту в них неметалу та металу.

Карбіди цього класу мають надзвичайні пластичні властивості за підвищених температур. Для них характерні високі показники модуля Юнга, $28 \cdot 10^3$ - $65 \cdot 10^3$ Па, у той час, як для більшості перехідних металів модуль Юнга дорівнює $14 \cdot 10^3$ - $30 \cdot 10^3$ Па. За кімнатної температури карбіди – крихкі матеріали, але за високих температур (близько 1000°C) вони переходять у пластичний стан, а за температури понад 1000°C пластично деформуються по-

дібно ГЦК-металам. За температур вищих за температуру переходу, карбіди відомі як найміцніші матеріали.

Тугоплавкі карбіди мають типові для перехідних металів електричні, магнітні й оптичні властивості. Більшість цих параметрів не сильно відрізняються від відповідних характеристик перехідних металів. Електричні та магнітні властивості карбідів надзвичайно чутливі до дефектності структури, особливо до наявності вакансій у металевій та неметалевій підгратках. Імовірно, через великі концентрації вакансій температурні залежності електро- і теплопровідності карбідів значно відрізняються від відповідних характеристик перехідних металів. Електроопір карбідів слабо залежить або взагалі не залежить від температури, і цю їх властивість широко використовують.

Для даних сполук характерна складна комбінація ковалентного та металевого зв'язків, що реалізуються в локалізованих взаємодіях метал – метал та метал – неметал. Окрім цих двох типів зв'язку, у карбідах здійснюється і зв'язок іонного типу, але в дуже незначній мірі. Для зв'язків метал – неметал віддається перевага октаедричному оточенню атома карбону атомами металу. Наявність атома неметалу в цьому октаедрі сприяє зміцненню зв'язків метал – метал.

Контрольні питання

1. Які сполуки утворюють перехідні метали IV-VI груп з карбоном?
2. Який структурний тип кристалічних ґраток монокарбідів перехідних металів IV- VI?
3. Які координаційні поліедри утворюються в монокарбідах перехідних металів IV-VI груп?
4. Які із структурних поліедрів є структурнозмінними, а які структурно сталими?

5. У порожнинах якої форми розташовуються атоми неметалу в фазах впровадження?
6. Які вимоги ставлять до розміру порожнин, до яких впроваджується атом неметалу?
7. Який структурний тип кристалічної ґратки утворюється, якщо атоми неметалу заповнюють усі октаедричні порожнини гранецентрованої кубічної ґратки?
8. Що таке області гомогенності?
9. Які фактори впливають на збереження кристалічної структури фази впровадження в області гомогенності?
10. Наведіть класифікацію кристалічних структур карбідів перехідних металів IV-VI груп за розташуванням атомів вуглецю та металу.

3. НІТРИДИ

Нітриди перехідних металів IV – VI груп відзначаються високою твердістю, однак зараз великий інтерес мають специфічні електричні властивості цих матеріалів і їх дедалі ширше використовують в інтегральних електричних схемах. Нітриди є також надпровідниками, що визначає потенційну область їх застосування.

Нітриди перехідних металів у багатьох відношеннях дуже близькі до карбідів за структурою і властивостями (у металів початкових груп, наприклад, і карбіди і нітриди мають металеву природу, високі температури плавлення, високу твердість) и за сферою практичного застосування. Закономірності утворення нітридів і карбідів у рамках періодичної системи елементів і їх стійкість досить схожі між собою. Хоча, існують і важливі відмінності, які суттєво залежать від різниці валентності нітрогену та карбону. Оскільки атом нітрогену трьохвалентний, а атом карбону чотирьохвалентний, міцність зв'язку між атомом металу та атомом неметалу в нітридах виявляється нижчою. Різниця в атомних розмірах у нітрогену та карбону відносно мала.

Про те, що атом нітрогену, розташований у міжвузловині, порівняно невеликий, свідчить і тісний структурний зв'язок нітридів з вихідним твердим розчином. Правило Хеґга для нітридів добре виконується.

З точки зору термодинаміки ще одна відмінність між нітридами та карбідами нерозривно пов'язана з пружністю пари самого нітрогену, який у випадку нітридів з великим вмістом нітрогену прагне виділитись у вільному стані (подібно до того як у карбідах утворюється стійкий графіт). Це спричиняє до утворення поблизу дислокацій, границь зерен та в порожнинах ізолюваних об'ємів газоподібного нітрогену, який перебуває під великим тиском спочатку в атомарному, а потім і в молекулярному стані. Коли вільний нітроген виділяється на вільну поверхню, утворюється адсорбований шар.

3.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-нітроген

Інформація про фазові діаграми нітридів перехідних металів дуже мізерна, часто ненадійна й суперечна. Основні труднощі в їх вивченні пов'язані з тим, що стійкість проміжних фаз, фазові границі та параметри ґраток залежать від методів приготування препаратів. Залежно від приготування мононітридів TiN і ZrN , дані нітриди можуть мати дефектною підґратку або титану і цирконію (Ti_xN , Zr_xN), або підґратку нітрогену (TiN_x , ZrN_x).

Кристалічні структури тонких нітридних плівок також часто відрізняються від структур масивних зразків.

Інша проблема, що виникає під час вивчення фазових діаграм нітридів, пов'язана з великими швидкостями вилучення нітрогену з них і важкістю виконання точного хімічного визначення вмісту нітрогену та домішок. Вплив таких домішок, як кисень важко встановити. Кисень утворює з нітридами тверді розчини і, крім того, оксиди. Тому дуже нелегко встановити, яка кількість кисню розчинена у нітриді.

Нітриди металів IV групи. Металам IV групи властива здатність розчиняти велику кількість нітрогену з утворенням α -твердого розчину, який має гексагональну ґратку; завдяки стабілізуючій дії нітрогену α -модифікація стійка до дуже високих температур.

Склад нітридів металів цієї групи Ti , Zr , Hf лежить у межах 30-50 ат. % нітрогену (рис. 7). Дані діаграми вивчено недостатньо. Усі нітриди мають широкі області гомогенності: TiN за температури $1400^\circ C$ має склад від $TiN_{0.6}$ до майже $TiN_{1.0}$, а отриманий за низьких температур захоплює склади $TiN_{1.16}$ (рис. 8).

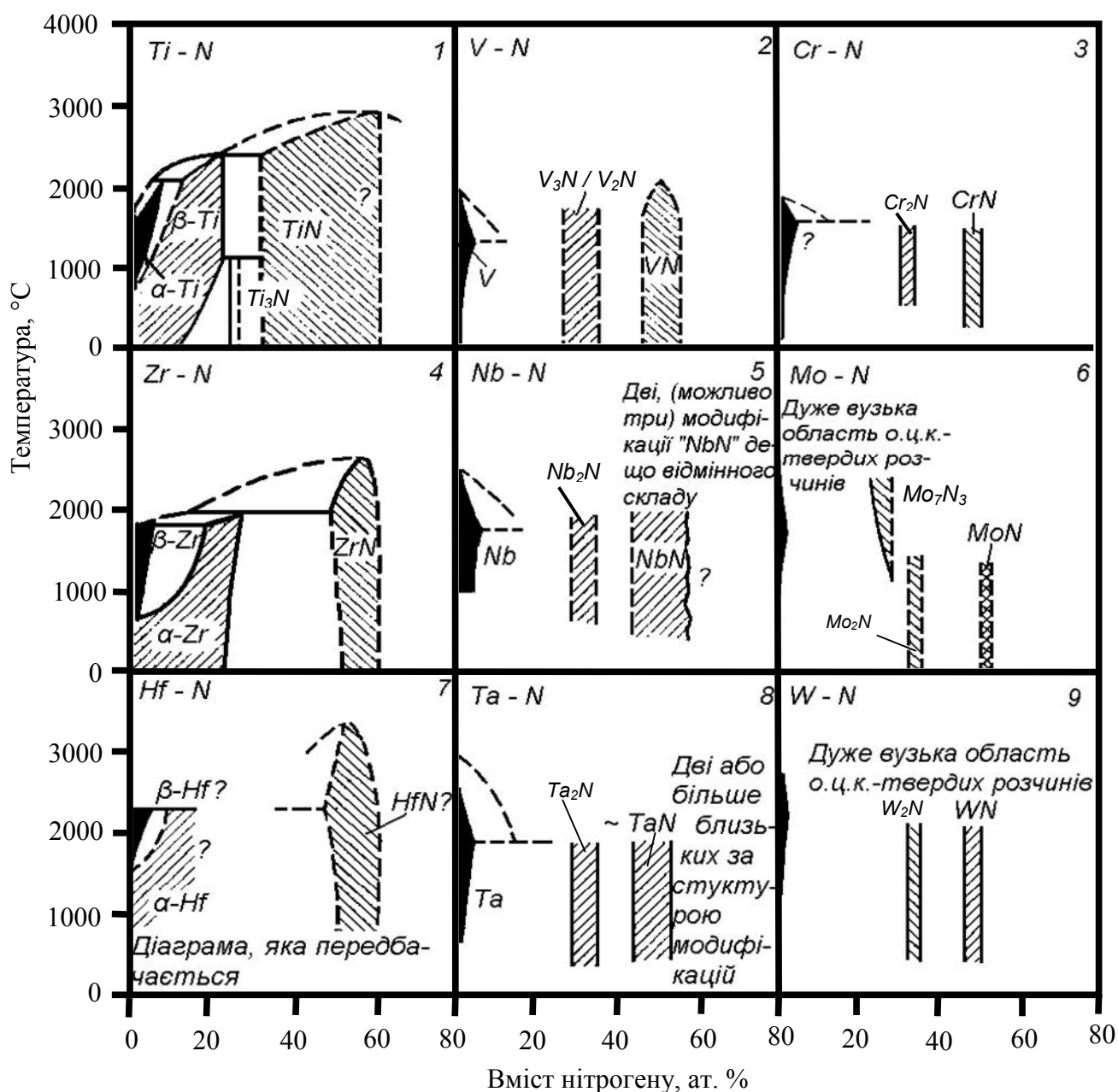


Рис. 7. Діаграми стану подвійних систем метал - нітроген

У разі нестехіометричних складів дефектною є переважно підґратку нітрогену, а за стехіометричного – титану. Однак навіть стехіометричний нітрид TiN характеризується великою концентрацією вакантних позицій в обох (металу та неметалу) підґратках.

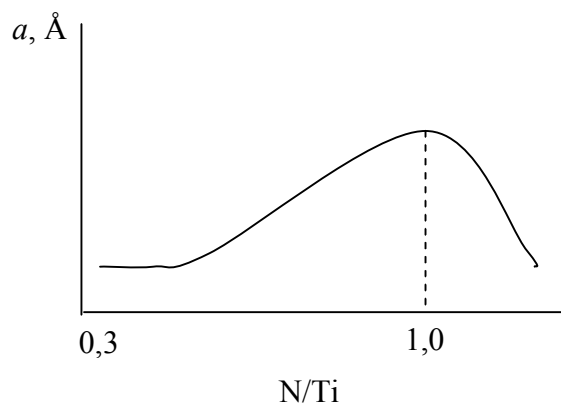


Рис.8. Залежність параметра ґратки a TiN від складу

Достовірно встановлено у системі Ti – N існування двох фаз – TiN і ϵ -Ti₂N.

У системі Zr – N достовірно встановлено існування тільки однієї проміжної фази – ZrN_x. Параметр ґратки ZrN_x змінюється зі зміною складу досить незвично. За субстехіометричного складу ґратка трохи розширюється при вилученні з неї нітрогену. Причину цього не з'ясовано.

У системі Hf – N існує тільки одна проміжна фаза – HfN_x, яка має область гомогенності від HfN_{0.74} до HfN_{1.13}. Верхня межа області гомогенності залежить від тиску і температури азотування. Зміна параметра ґратки від складу (рис. 9) показує, що підґратка Hf є дефектною, коли співвідношення N/Hf більше від одиниці. Таким чином, і тут за нестехіометричного складу виявлено таку ж аномалію, як і у випадку із ZrN.

Температура перитектичних реакцій в усіх системах значно нижча точки плавлення чистого металу. Під час збільшення концентрації нітрогену відбувається перетворення гексагональної структури в щільнопаковану кубічну за схемою α -(Ti, N) $\rightarrow$ TiN, α -(Zr, N) $\rightarrow$ ZrN, α -(Hf, N) $\rightarrow$ HfN.

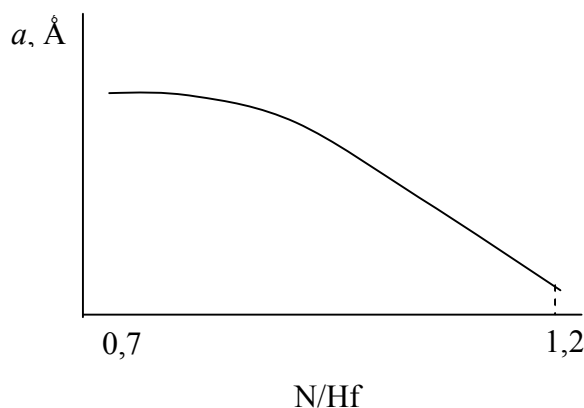


Рис. 9. Залежність параметра гратки a HfN від складу

Нітриди металів V групи. Фазові співвідношення у нітридних системах металів V групи вивчено краще, ніж у випадку нітридів металів IV групи.

У системі V – N існує дві проміжні фази: гексагональна β -фаза складу приблизно V_2N і мононітрид VN, або δ -фаза. Мононітрид, який гранично насичений азотом, має склад $VN_{1,0}$, склад мононітриду, який гранично насичений ванадієм від $VN_{0,74}$ до $VN_{0,71}$. Границі області гомогенності β -фази менш визначені. β - V_2N має гексагональну структуру типу Fe_2N з параметрами гратки $a = 4,910$ і $c = 4,541$ Å для складу багатого нітрогеном.

Фазова діаграма системи Nb – N дуже складна, і встановити її експериментально дуже важко. Фазові співвідношення у цій системі також цікаві тим, що в цій системі існує велика кількість споріднених між собою типів структур: β – Nb_2N (гексагональна), γ – NbN_x (тетрагональна), δ – NbN_x (кубічна), δ' – NbN_x (гексагональна), ε – NbN .

Параметри гратки гексагональної β -фази незвичним чином змінюється у разі зміни вмісту нітрогену в складі $NbN_{0,40}$ – $NbN_{0,50}$. Параметр гратки a не залежить від складу, а параметр c швидко зростає з переходом від $NbN_{0,48}$ до $NbN_{0,50}$, але залишається майже незмінним у складі $NbN_{0,40}$ – $NbN_{0,48}$.

γ -NbN має викривлену структуру NaCl. Зі збільшенням температури і концентрації нітрогену співвідношення c/a тетрагональної комірки наближується до одиниці, тому, імовірно, за температури, вищої за 1400° С γ - та δ -NbN являють собою єдину фазу.

Аналіз кінетики взаємодії Ta і N в інтервалі температур від 800 до 1300° С виявив, що в залежності від тиску, температури та часу взаємодії утворюється складна серія фаз від вихідного твердого розчину нітрогену в танталі до істинних нітридів. До цієї серії відносяться такі фази, як Ta₂₀N, Ta₂N, Ta_{1,25-1,11}N і TaN. Фаза типу Ta₂₀N по суті є дещо викривлений твердий розчин, що має ОЦК надструктуру і виникає в областях міжзеренних границь. Виникнення таких фаз на границях зерен, які є, імовірно, метастабільними, характеризуються високим вмістом металевого компонента і відрізняються за структурою від матриці, – важливий ефект, типовий для процесу нітрогенізації тугоплавких металів взагалі.

Ніобій і тантал мають атоми більшого розміру ніж метали IV групи і перетворення гексагональної упаковки в кубічну для них фактично не реалізується, ґратка залишається гексагональною: сполуки NbN і TaN (дефектні за нітрогеном) кристалізуються в просту гексагональну структуру типу WC. Таким чином, виявляється, що цей тип структури переходить від карбідів VI групи до нітридів V групи.

Нітриди металів VI групи. Про нітриди металів цієї групи мало що відомо. Це пояснюється, по-перше, тим, що нітриди металів VI групи хімічно не стійкі, по-друге, ці сполуки не можна вважати тугоплавкими, оскільки вони швидко дисоціюють за високих температур на N₂ і чистий метал. Їх хімічна нестабільність, очевидно, пов'язана із заповненням антизв'язуючих електронних станів. Стабільність нітридів VI групи зменшується від Cr до Mo і далі до W. Так, вольфрам не утворює стійкого нітриду в атмосфері азоту ні

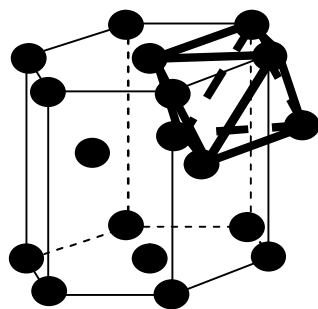
за якої температури і тільки досить слабо реагує з аміаком за температури 600-800° С.

Хрому притаманна перебудова гексагонального нітриду в кубічний за схемою $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \text{CrN}$. У молібдену і вольфраму навпаки, тобто Mo_2N і W_2N мають щільнопаковану кубічну структуру, а MoN і WN – гексагональну, але просту, а не щільнопаковану.

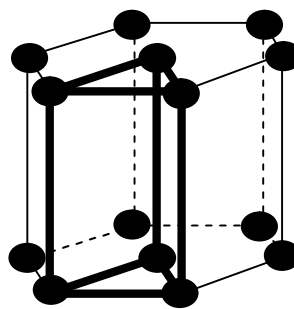
3.2. Кристалохімія тугоплавких нітридів

Кристалічні структури сполук перехідних металів з нітрогеном можна характеризувати як найщільніші (або близькі до них) упаковки металевих атомів, у міжвузловини яких упроваджено невеликі атоми неметалу. У більшості структур не відбувається помітних локалізованих взаємодій азот – азот, які характерні для органічних сполук. Важливими характеристиками нітридів є взаємодія метал – метал і геометрія міжвузловини. Атом нітрогену зазвичай розміщується в октаедричних міжвузловинах або в центрах тригональних призм (рис. 10). Впроваджений атом неметалу і найближчі атоми металу утворюють структурну одиницю – координаційний поліедр. Якщо вся структура сполуки побудована з таких одиниць, її можна розглядати або як структуру металу із зайнятими міжвузловинами, або як структуру, побудовану головним чином з координаційних поліедрів.

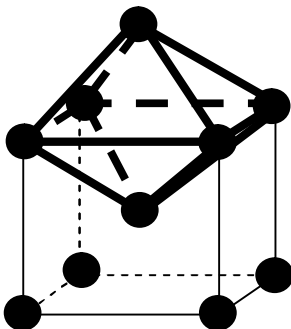
Кожний із запропонованих типів опису має свої переваги. Структуру металу із зайнятими міжвузловинами часто легше уявити, крім того, вона більш знайома. Атоми металу в нітридах часто утворюють ГЦК, ГЦП або просту гексагональну структуру.



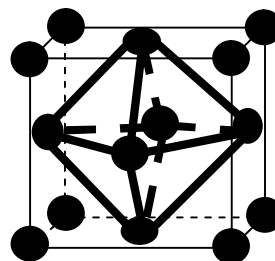
ГЦП



ГП



ОЦК



ГЦК

Рис.10. Типи міжвузловин в ГЦП, простій гексагональній, ОЦК та ГЦК структурах

Заповнення усіх октаедричних міжвузловин в ГЦК-гратці приводить до утворення структури типу NaCl (рис. 11). Субструктуру металу можна також описати як послідовне розташування щільно пакованих шарів атомів металу. Позначають чергування шарів звичайними позначеннями: $\dots ABCABC \dots$ для ГЦК; $\dots ABABAB \dots$ для ГЦП; $\dots AAA \dots$ для простої гексагональної.

Основна перевага моделі координаційних поліедрів у тому, що вона дозволяє описувати складні кристалічні структури, в яких атоми перехідного елемента більше не займають щільно паковані (або близькі до них) позиції, але в яких все ще існує добре виражені координаційні поліедри.

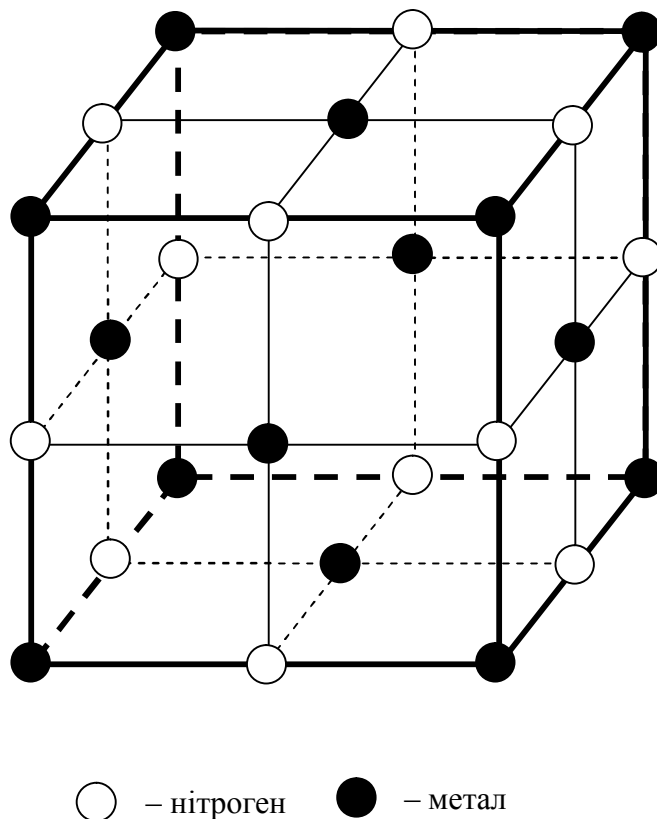


Рис. 11. Структура типу NaCl

Для нітрідів металів першого великого періоду (Ti, V, Cr) характерна октаедрична координація атомів металу, для нітрідів металів другого і третього великих періодів (Nb, Mo, Ta, W) характерна призматична координація. При цьому виникають структури зі складною послідовністю укладки атомних шарів, в яких атоми металу можуть займати позиції трьох кристалічних нееквівалентних типів. Кристалічні структури нітрідів, як і карбідів в корні відрізняються від структур твердих розчинів впровадження нітрогену (карбону) у відповідну структуру перехідного металу. Кристалічна структура металу змінюється під час утворення нітрідних сполук. Якщо елемент має ГЦП-структуру, він не утворює нітрід з гексагональною мета-

левою підграткою. Якщо елемент має ГЦК-структуру, він не утворює нітриди з кубічною металевою підграткою. Якщо елемент має ОЦК-структуру і не має алотропних перетворень із найщільнішими упаковками, він утворює нітриди з гексагональною і кубічною підграткою металу. Кристалічні структури нітридів не лише визначаються співвідношенням розмірів компонентів, але й залежать від ефекту стабілізації даного координаційного поліедра впровадженням компонентом і взаємодією метал – метал. В структурі ОЦК є два типи міжвузловин: більші за розміром тетраедричні і менші викривлені октаедричні. Через те, що впроваджуваний атом нітрогену важко розмістити в цих позиціях і через те, що октаедричним позиціям атомам неметалу, вочевидь, віддається перевага, атоми металу перебудовуються в ГЦК та ГЦП структуру, щоб забезпечити великі октаедричні міжвузловини. Обмежена розчинність нітрогену в багатьох металах IV-VI груп як раз пов'язана з малим розміром викривленого октаедра в ОЦК-структурі.

Мононітриди низки перехідних металів часто кристалізуються в структуру типу NaCl. Статистичне заповнення міжвузловин в ГЦП ґратці характерне для субкарбідів (M_2N). Заповнення тригональних призм в простій гексагональній структурі призводить до виникнення структури типу WC (рис. 12).

У той час як у нітридів типу M_2N області гомогенності відповідає, як правило, ґратка, дефектна за нітрогеном, у мононітридів можна спостерігати надлишок як атомів металу, так і атомів нітрогену.

Нове явище в еволюції нітридів під час переходу від IV групи до V і VI груп періодичної системи – це виникнення дінітриду вольфраму. Ця сполука має найбільший вміст нітрогену з усіх відомих. Нітрид WN_2 має ромбоєдричну структуру з трьохшаровою упаковкою гексагональних шарів, що відсто-
ять один від одного на досить велику відстань (5,47 Å). Атоми нітрогену роз-

ташовані в центрах тетраедрів, які утворюють атоми вольфраму, і обумовлюють значне викривлення ґратки.

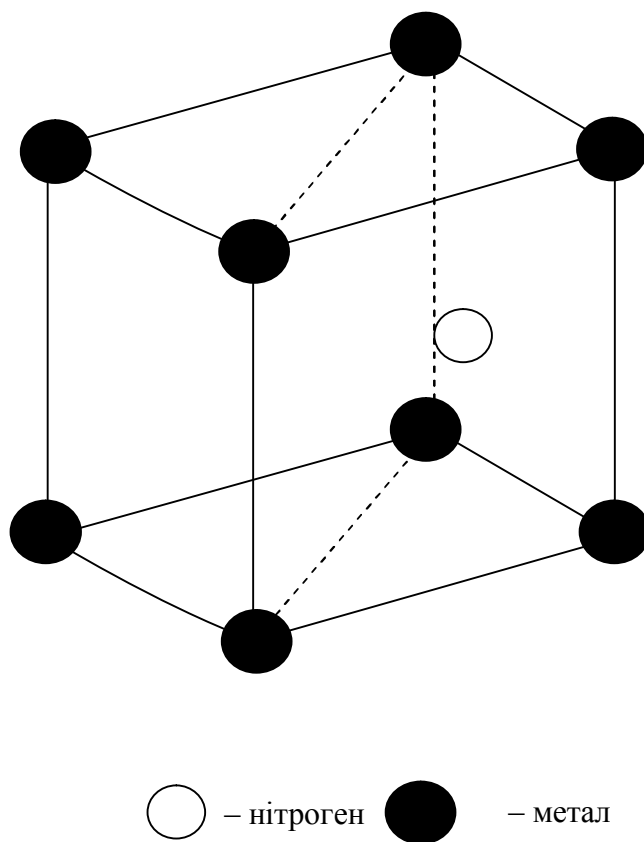


Рис. 12. Структура типу WC

Деякі з цих структур вже можна порівнювати зі структурами боридів перехідних металів.

Як вже було сказано вище нітриди перехідних металів, які мають кубічну та гексагональну щільнопаковану структуру дуже схильні до утворення дефектних ґраток (рис. 13). Значна дефектність ГЦК-структури, характерна для нітридів металів IV групи, у металів V групи зменшується. Що правда, для останніх ця дефектність частково переноситься на нижчі нітриди (типу M_2N). Хоча не в такій мірі як для мононітридів IV групи, у яких починається відхилення від еквіатомарного стану в сторону дефіциту за нітрогеном, і од-

ночасно ускладнюється їх структура. Було помічено, що на відміну від карбідів мононітриди металів IV і V груп можуть розчиняти деяку кількість надлишкового нітрогену, хоча границі розчинності вивчені погано.

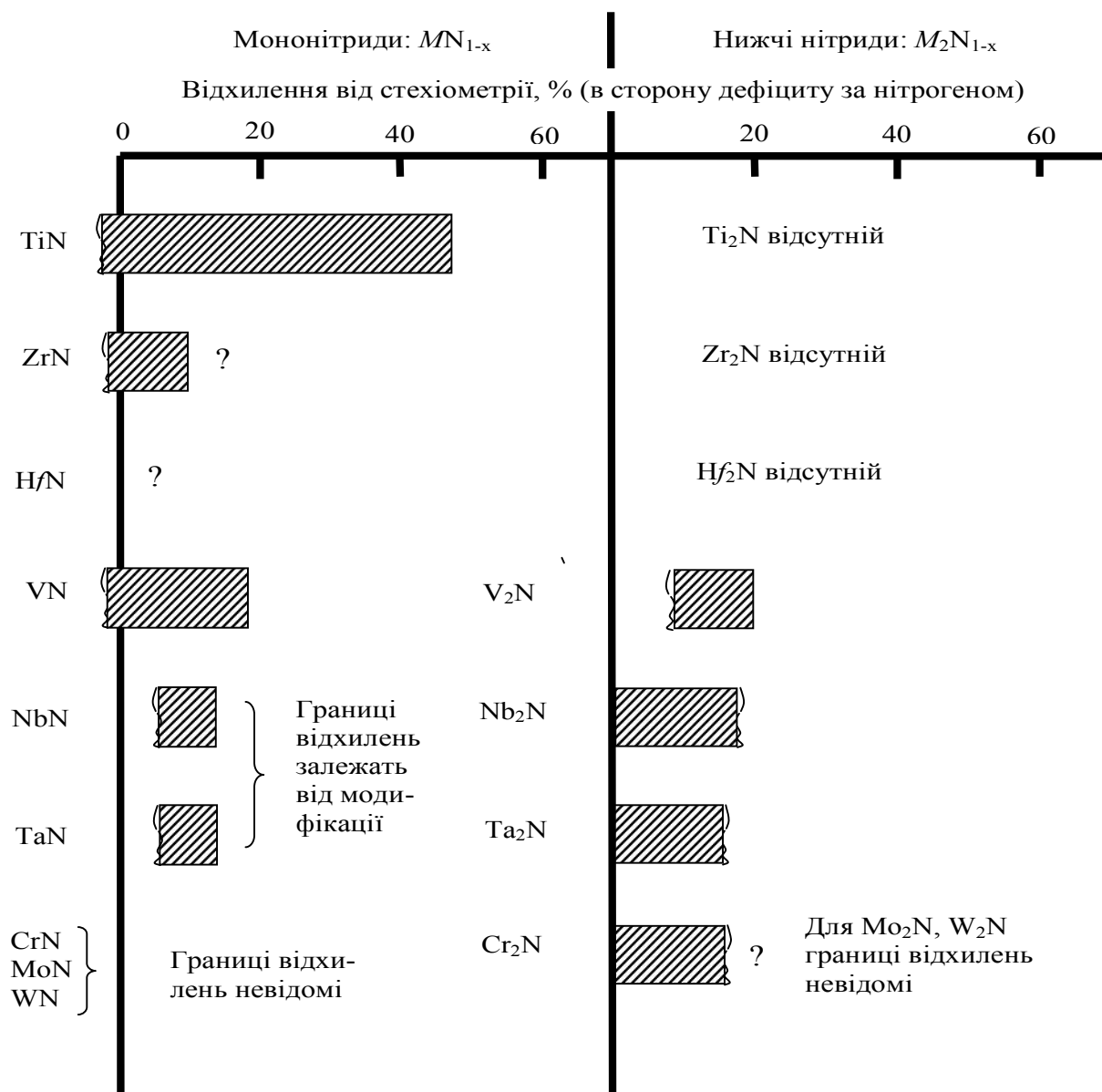


Рис. 13. Области гомогенности нитридов переходных металлов

В широкій області гомогенності TiN, яка сягає від 30 до 50 ат. % N, характер хімічного зв'язку змінюється від металевого до іонного. Про це свід-

чить нелінійність кривих залежності електроопору від відношення Ti/N у випадку TiN_{1-x} ; тоді як для TiC_{1-x} ці залежності лінійні. У випадку стехіометричного складу температурна залежність опору має лінійний характер, але зі збільшенням концентрації вакансій виникає аномалія: на кривих з'являється чітко виражений максимум, положення якого залежить від вмісту нітрогену. Цей ефект відносять на рахунок зміни співвідношення вкладів металевих та іонних зв'язків у характер хімічного зв'язку під час зміни ступеня дефектності ґратки. Якщо у TiC хімічний зв'язок ще має суттєво металевий характер, то в TiN він вже більш іонного типу.

3.3. Огляд основних властивостей нітридів

Основна відмінність між атомами карбону і нітрогену (один додатковий електрон) проявляється також і в їх сполуках з перехідними металами. Через присутність додаткового електрона в атомі нітрогену основні властивості нітридів металів п'ятої групи ближчі за властивостям до карбідів металів шостої групи, ніж до карбідів металів п'ятої групи.

Нітриди перехідних металів у багатьох відношеннях дуже близькі до карбідів. Вони близькі до карбідів за структурою і властивостями (у металів початкових груп, наприклад, і одні і другі мають металеву природу зв'язку, високі температури плавлення, високу твердість) і за сферою практичного застосування. Однак, існують і важливі відмінності, які у більшій мірі пов'язані із різницею валентності нітрогену і карбону. Через те, що атом нітрогену трьохвалентний, а атом карбону чотирьохвалентний, міцність зв'язку між атомами металу і неметалу в нітридах значно нижча.

З точки зору термодинаміки ще одна відмінність між нітридами і карбідами пов'язана із пружністю пари самого нітрогену. У випадку нітридів з високим вмістом нітрогену він прагне виділятися у вільному стані. Це при-

зводить до утворення біля дислокацій, границь зерен і у порожнинах ізольованих об'ємів газоподібного азоту, який перебуває під високим тиском спочатку у атомарному, а потім і в молекулярному стані.

Нітриди виділяються низькою стійкістю до окислення, що частково можна пояснити дефектним характером їх структури і відхиленням від стехіометрії, що полегшує розчинення кисню у вакансіях ґратки.

Через усе зазначене вище, у порівнянні з карбідами сфера застосування нітридів більш обмежена.

Контрольні питання

1. Які сполуки утворюють перехідні метали IV-VI груп з нітрогеном?
2. Які структурні типи кристалічних ґраток мають моонітриди перехідних металів IV-VI?
3. Які структурні типи кристалічних ґраток мають субнітриди перехідних металів IV-VI?
4. У порожнинах якої форми розташовуються атоми нітрогену в нітридах перехідних металів IV-VI груп?
5. Які вимоги ставлять до розміру порожнин, у яких розташовуються атоми нітрогену в нітридах перехідних металів IV-VI груп?
6. Що спільного і чим відрізняються карбіди та нітриди перехідних металів IV-VI груп?
7. Що визначає високу твердість карбідів і нітридів перехідних металів IV-VI груп?
8. Що визначає високу температуру плавлення карбідів і нітридів перехідних металів IV-VI груп?
9. Що обумовлює специфічні електричні властивості карбідів і нітридів перехідних металів IV-VI груп?

4. БОРИДИ

Вже в старовинних творах з хімії та металургії, які відносяться до 800 року нашої ери, згадується бура (лат. *borax*) у зв'язку з її застосуванням як плавня.

Та не дивлячись на досить довгу історію дослідження та використання, бор та його сполуки до цього часу належать до мало вивчених об'єктів. Це пов'язано з відносно невисоким вмістом бору в земній корі (кларк бору становить $1 \cdot 10^{-3}$), специфічністю його сировинних джерел та важкістю проведення відповідних досліджень, що викликано специфічним характером бору, який займає перехідне положення між металами та неметалами.

Висока спорідненість бору до більшості елементів, особливо до оксигену, довгий час робило неможливим отримання бору та його сполук у чистому вигляді.

Натепер сполуки і сплави бору набули широкого застосування у новій техніці як високотемпературні матеріали, що мають унікальний комплекс фізичних, фізико-технічних та хімічних властивостей.

Сполуки металів з бором – бориди – важливий і численний клас неорганічних сполук, що відрізняються тугоплавкістю, високою хімічною стійкістю у різних агресивних середовищах, а також металоподібністю, що виявляється у їх високій електро- та теплопровідності, магнітних властивостях, у специфічній електронній будові.

4.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-бор

Із 70 досліджених подвійних систем простих речовин з бором сполуки утворюються тільки у 55 системах. Це сполуки між елементами I(a)-VIII(a)

підгруп та цинком з бором. Елементи I(б)-IV(б) підгруп періодичної системи елементів сполук з бором не утворюють.

Подвійні системи з бором відрізняються інтервалом та складами, у яких утворюються сполуки. Для більшості систем сполуки містять 25-66,7 % бору, що відповідає формульному складу M_4B-MB_2 .

Максимальну кількість боридних фаз з різним умістом бору у них (атомне відношення B/M змінюється від $1/4$ у сполуках типу M_4B до $12/1$ у сполуках типу MB_{12}) утворюють рідкісноземельні та тугоплавкі перехідні метали III-VIII груп, для яких можливі різні валентні стани, пов'язані з перекриттям d -, f -, і p -орбіталей.

Фазові діаграми перехідних металів IV групи (Ti, Zr, Hf) відрізняються одна від одної і зовнішнім виглядом, і кількістю виявлених сполук (рис. 14). Так у діаграмі Ti – B виявлено такі фази, як Ti_2B , TiB , Ti_3B_4 , TiB_2 . Але існування фази Ti_2B під питанням. Не є певним також існування фаз Ti_2B_5 і TiB_{12} .

У фазовій діаграмі системи Zr – B виявлено тільки дві фази ZrB_2 і ZrB_{12} .

Фазова діаграма системи Hf – B має лише одну сполуку HfB_2 , що кристалізується у гексагональну структуру типу AlB_2 .

Фазові діаграми металів V групи (V, Nb, Ta). Діаграма стану системи V – B є приблизною, на ній немає сполуки V_5B_6 і V_2B_3 . Структури цих сполук визначено, але умови утворення і температурний інтервал стабільності невідомі (сполуки не були отримані в чистому вигляді). Крім зазначених сполук визначені такі сполуки, як V_3B_2 , VB , V_3B_4 , VB_2 .

У фазовій діаграмі системи Nb – B визначено наявність чотирьох фаз Nb_3B_2 , NbB , Nb_3B_4 , NbB_2 .

У фазовій діаграмі системи Ta – B наявні п'ять фаз, серед них Ta_2B , Ta_3B_2 , TaB , Ta_3B_2 , TaB_2 . Майже всі фази мають вузькі області гомогенності.

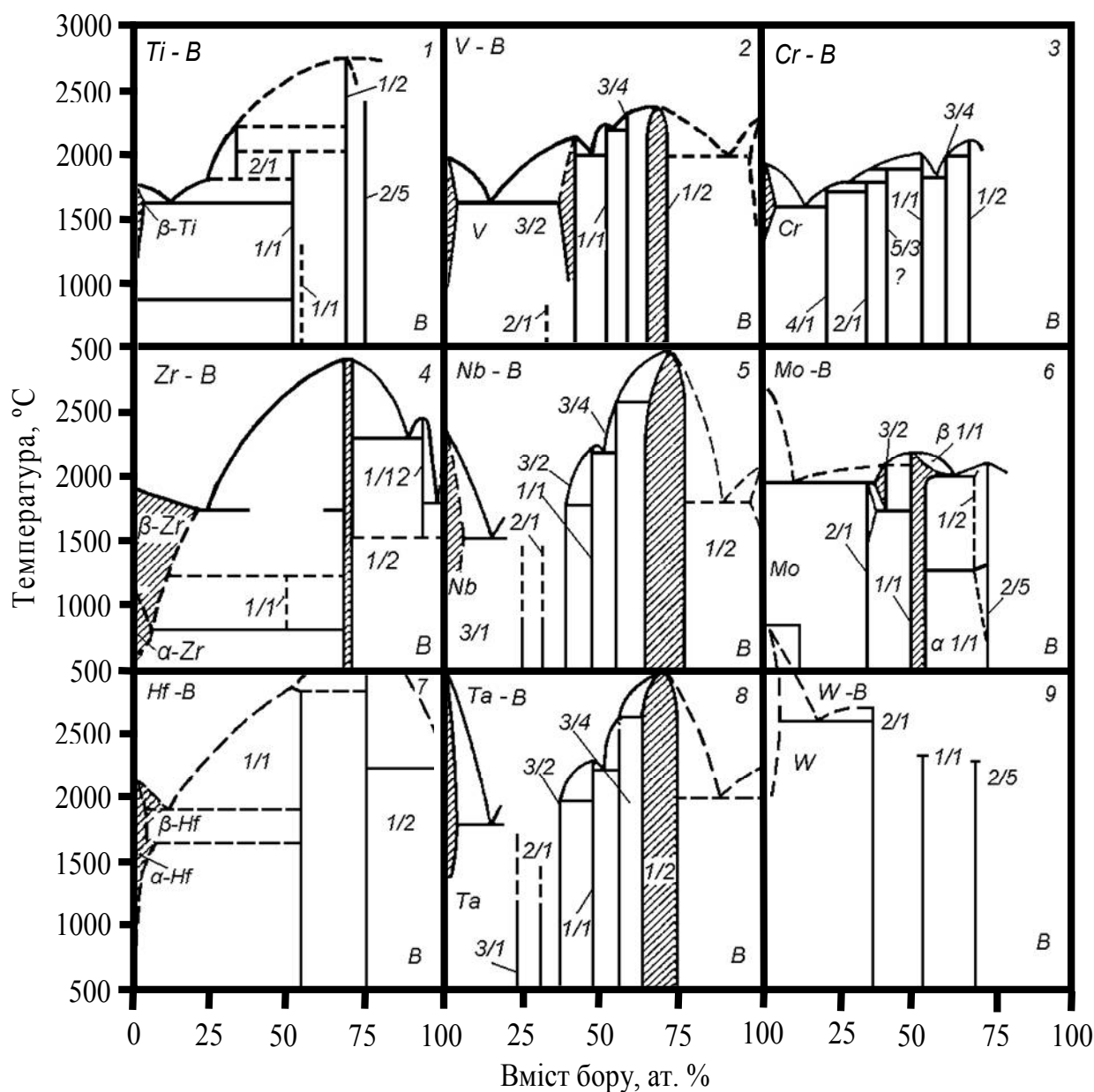


Рис. 14. Діаграми стану подвійних системи метал - бор

Фазові діаграми перехідних металів VI групи (Cr, Mo, W). Для системи Cr – B відомо декілька варіантів діаграм стану, однак усі вони не відповідають даним про кількість боридів хрому. Загалом відомо про існування таких фаз: Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_{1-x}B , Cr_3B_4 , Cr_2B_3 , $\text{CrB}_{2.0-2.6}$, CrB_4 .

Найбільш визначеною серед цієї групи перехідних металів є діаграма стану системи Мо – В, хоча і в ній є деякі неточності. Так остаточно не визначено існування фази Mo_3B_2 , і точно не встановлено склад вищого бориду. Імовірно існування в цій системі таких фаз, як Mo_2B , $\alpha\text{-MoB}$, $\beta\text{-MoB}$, MoB_2 , $\text{MoB}_{2.3-2.5}$, $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_3$.

Фазова діаграма стану системи W – В побудована на основі багатьох розрізнених джерел, у яких досліджувалось існування різних боридних фаз вольфраму. Найбільш імовірним є існування таких фаз: W_2B , $\alpha\text{-WB}$, $\beta\text{-WB}$, $\beta\text{-WB}_{2.00-2.27}$, $\alpha\text{-W}_2\text{B}_5$, W_{1-x}B_3 .

4.2. Особливості електронної будови боридів

Сполуки перехідних металів IV-VI груп з бором мають ряд особливостей, що пов'язані з наявністю незаповнених внутрішніх електронних рівнів елементів перехідних груп. Електронний колектив у боридах переважно належить атомам перехідних металів.

Правило Хегга можна застосовувати до сполук перехідних металів з бором тільки у певних межах. Для металів IV і V груп періодичної системи елементів співвідношення r_x/r_{Me} близьке до критичного (0,59), за винятком ванадію, а метали VI, VII і VIII груп мають значно більше відхилення. Цим, вочевидь, можна пояснити той факт, що сполуки типу MB_2 , які кристалізуються у досить прості гексагональні ґратки, найстійкіші саме в системах металів IV і V груп з бором. Напроти, сполуки типу MB_2 металів VI групи значно менш стійкі, а існування бориду WB_2 взагалі проблематичне. Однак, навіть у системах металів IV і V груп з бором є сполуки складнішого типу, хоча і менш стійкі, ніж дібориди.

Ізольований атом бору має конфігурацію валентних електронів $2s^2 2p$. Ця енергетично нестійка конфігурація прагне у процесі утворення як елеме-

нтарного бору, так і його сполук перетворитися в енергетично стійкішу $2s2p^2$ за рахунок $s \rightarrow p$ -переходу. Конфігурація $2s2p^2$ схильна до добудови до можливої найстійкішої для бору конфігурації $2s2p^3$. Бор у сполуках з металами, які зазвичай проявляють донорські властивості є сильно вираженим акцептором електронів, що визначає як кристалічну, так і електронну структуру боридів і їх властивості. Високі акцепторні властивості бору передусім спричиняють до утворення ковалентних зв'язків між його атомами не тільки в елементарному борі, але і в боридах, де в їх формуванні беруть участь не лише валентні електрони бору, а й металів-партнерів по сполуках. Це призводить до утворення структурних елементів з атомів бору, тим складніших, чим менша кількість електронів атомів металів-партнерів можуть приймати участь в утворенні зв'язків B – B, тобто чим виразніші безпосередні обміни валентними електронами між атомами самого бору. Тому утворення боридних фаз зі структурними каркасними елементами з атомів бору (гексаборидів MB_6 , додекаборидів MB_{12}) характерне для лужних, лужноземельних металів, рідкісноземельних. У той же час d -метали – сильні донори електронів, схильні до утворення боридних фаз з простішими структурними елементами з атомів бору – лінійними та плоскими. Здатність перехідних металів з недобудованою d -оболонкою до половинної валентності й утворення ковалентного зв'язку $M - M$ визначає різноманітність боридних фаз, кристалічних структур і властивостей.

Прагнення до утворення атомами бору у боридах sp^3 -гібридних конфігурацій, що є носіями твердості й крихкості, значною мірою визначає твердість і крихкість більшості боридів. Однак їх твердість і крихкість менші, ніж у відповідних карбідів, оскільки у структурних елементах з атомів бору зазвичай комбінуються sp^3 - та інші конфігурації (sp^2 -, s^2p -, sp -), у той час, як для атомів вуглецю у карбідах найхарактернішою є sp^3 -гібридизація.

4.3. Кристалохімія і структурні особливості боридів

Питання співвідношення між складом, структурою і типом хімічного зв'язку в боридах дуже складні. Відомо, що тип кристалічної структури сполуки визначається її складом і типом хімічного зв'язку. А склад сполуки обумовлюється валентністю, електронною концентрацією, розміром атомів, а також структурними особливостями.

Важливими факторами, від яких залежить склад усіх сполук бору, є: розмірний фактор, електрохімічний фактор, пов'язаний з електронними переходами, електронна концентрація, що визначається ступеню локалізації та делокалізації електронів. Усі фактори пов'язані між собою і залежать певним чином від розташування елементів у періодичній системі елементів. Утворення різноманітних структурних елементів з атомів бору в боридах пояснюється специфікою електронної будови бору, енергетичною нестійкістю зовнішніх електронних станів $2s^2 2p$.

Виявлено, що зі збільшенням вмісту бору в боридах відбувається еволюція зв'язків – перехід від 1) ізольованих атомів бору (рис. 15 а), або пар, утворених атомами бору (рис. 15 б) до 2) ланцюжків різної складності (прямих, зигзагоподібних, зигзагоподібних з боковими гілками) безпосередньо пов'язаних один з одним атомів бору (рис. 15 в-д), потім до 3) здвоєних (рис. 15 е), потрійних ланцюжків (стрічок) (рис. 15 ж), і, на сам кінець, до 4) гофрованих (рис. 15 и), щільнопакованих (рис. 15 к) сіток та 5) дво- та тривимірних каркасів, коли в структурі можна виділити дві просторові ґратки (атомів бору та атомів металу), які проникають одна в одну. В усіх цих структурах зв'язки метал-метал зберігаються і важливою особливістю боридів є суттєво металевий характер їх властивостей, а також висока твердість і високі температури плавлення.

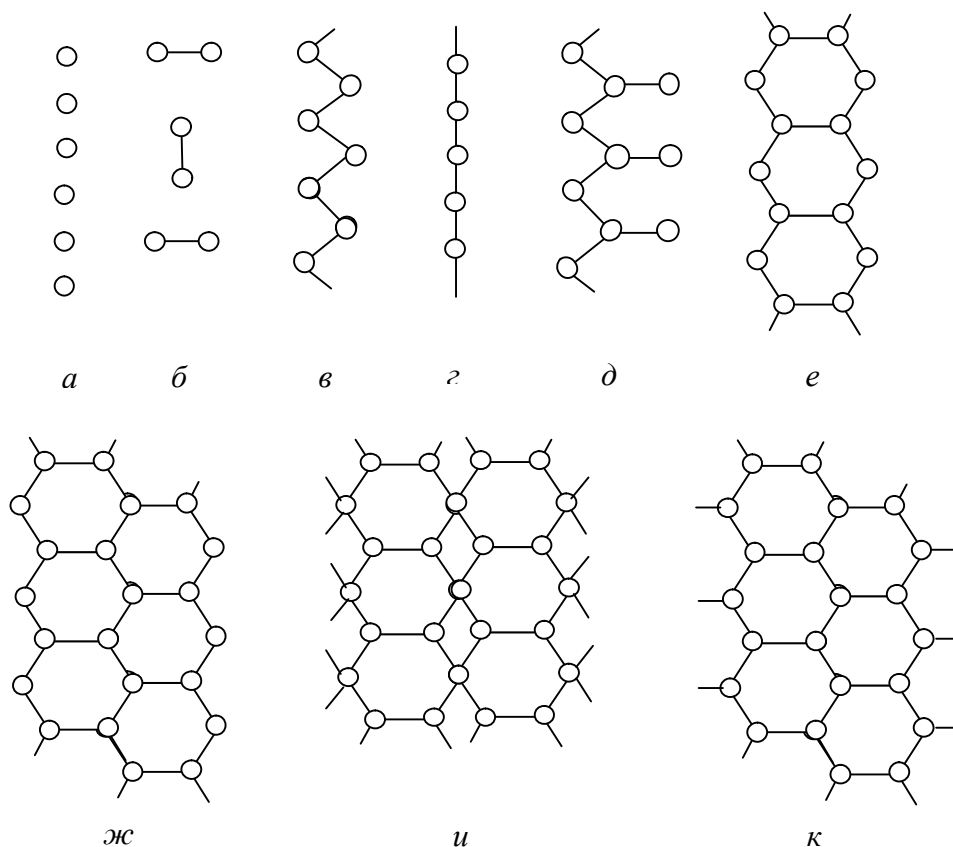


Рис. 15. Структурні елементи з атомів бору у боридах:
a – ізольовані атоми бору; *б* – пари з атомів бору; *в* – зигзагоподібні ланцюжки;
г – прямолінійні ланцюжки; *д* – розгалужені ланцюжки; *е* – здвоєні ланцюжки;
ж – потрійні ланцюжки; *и* – гофровані плоскі сітки; *к* – щільнопаковані сітки

Описаний вище еволюції конфігурацій атомів бору від ізольованих до безперервного трьохвимірного каркасу відповідає стехіометричний ряд $M_2B \rightarrow MB \rightarrow M_3B_4 \rightarrow MB_2 \rightarrow MB_6 \rightarrow MB_{12}$.

Бори́ди з ізольованими атомами бору (рис. 15 *a*). До цієї групи належать бори́ди M_4B та M_2B (гемібориди) зі структурою типу $CuAl_2$ ($C16$), що складається з шарів тетраедрів металевих атомів і атомами бору у порах між цими шарами, які утворюють ряди всередині металевої ґратки, відстань В – В в яких вдвічі більше за діаметр атома бору (рис. 16). Хоча утворення зв'язків В – В у таких рядах ще не відбувається, наявність таких рядів вже можна розглядати як перший крок на шляху до їх утворення. Сюди відносять

велику кількість фаз: Ta_2B , Mo_2B , W_2B , Mn_2B . Усі гемібориди є сполуками металів VI-VIII груп, тобто металів з атомами маленького розміру.

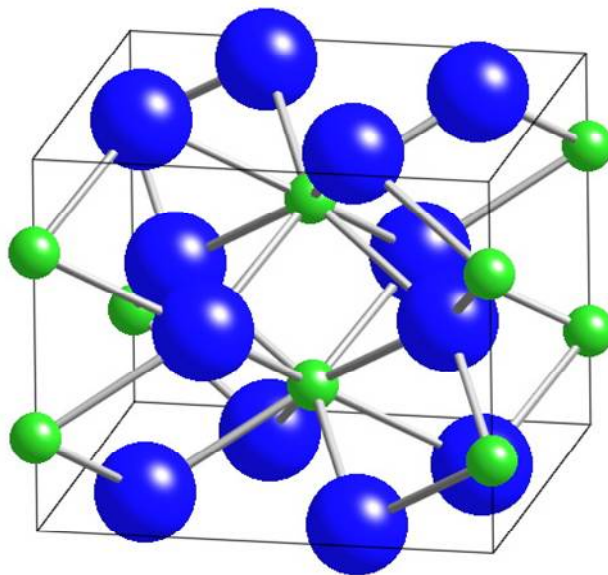


Рис. 16. Елементарна комірка геміборидів M_2B
(великі кульки – M , маленькі кульки – B)

Бориди з ланцюжками з атомів бору (рис. 15 в-е). Установлено декілька типів структур з атомів бору, що утворюють ланцюжки. У бориди складу MB , що кристалізуються в структурні типі TaB (VB , NbB , TaB , CrB , β - MoB , β - WB), FeB (TiB , δ - MnB), α - MoB (α - WB), атоми бору утворюють зигзагоподібні ланцюжки. Всі три типи вирізняються взаємним розташуванням призм, які утворюють металеві атоми. Структури типу FeB та TaB характерні для сполук MB постійного складу. Структура типу MoB зазвичай утворюється в сполуках, які мають незначну область гомогенності, границі якої лежать по різні боки від стехіометричного складу. Зміні складу в границях області гомогенності супроводжується зміною параметрів елементарної комірки. Можливість виникнення в ланцюжках атомів бору вакансій або появи

в них лишніх атомів бору полегшується великими розмірами атомів Мо та W.

У структурах типу TaV або CrV (ромбічна комірка з чотирма формульними одиницями) атоми металу утворюють тригранні призми, у центрах половини яких перебувають атоми металу, крізь інші призми паралельно осі OZ проходять зигзагоподібні ланцюжки з атомів бору (рис. 17).

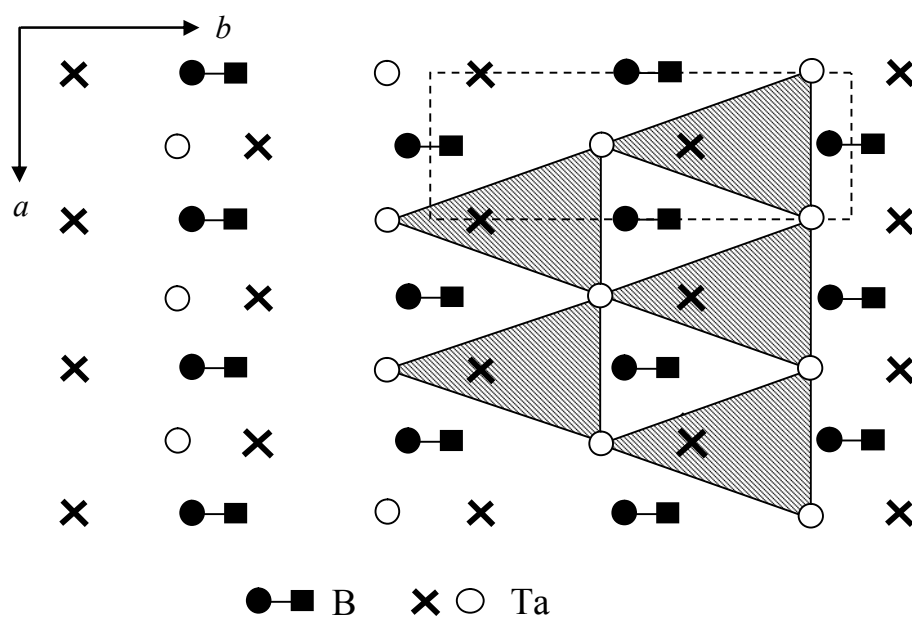


Рис. 17. Структурний тип TaV

Структура боридів типу FeV відрізняється від TaV розмірами призм і їх розташуванням (рис. 18).

Структура MoV наведена на рис. 19 (тетрагональна комірка з вісьмома формульними одиницями) відрізняється від структур TaV і FeV тим, що призми атомів металу розташовані шарами з чергуванням напрямку їх бокових граней (одні паралельні осі OX , інші – осі OY).

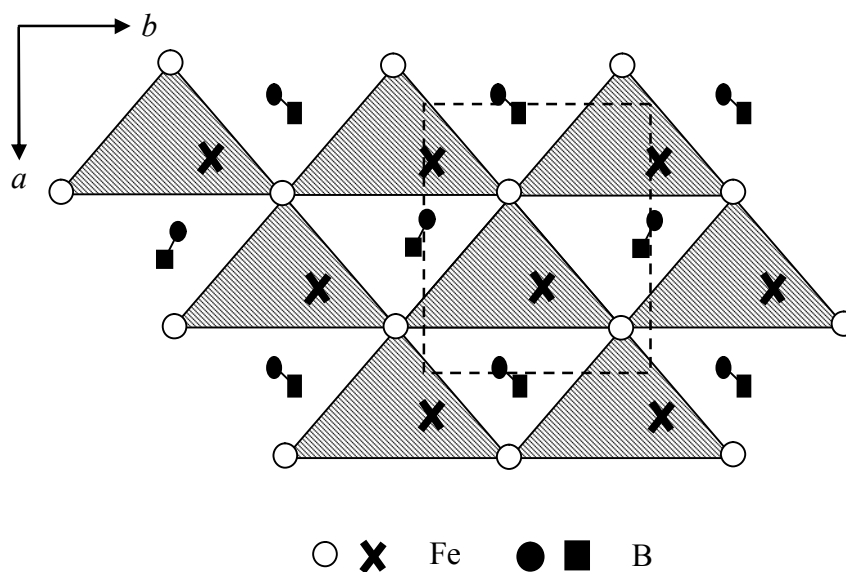


Рис. 18. Структурний тип FeB

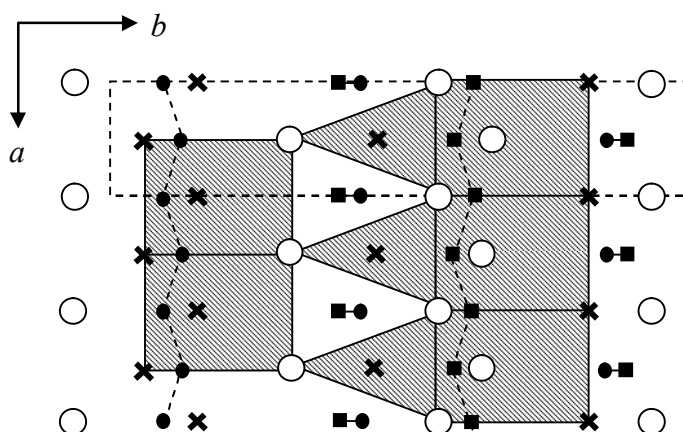


Рис. 19. Структурний тип MoB

Структурні типи з подвійними ланцюжками з атомів бору. До цього типу належать бориди з формулою M_3B_4 . Типова структура – Ta_3B_4 з ромбічною елементарною коміркою з двома формульними одиницями (рис. 20). Структура складається з подвійних рядів тригранних призм двох типів. За цим типом побудовано також фази $\delta-Nb_3B_4$, $\eta-Cr_3B_4$. Такі подвійні ланцюжки

можна розглядати як проміжну стадію на шляху до утворення двовимірних сіток, які реалізуються в боридах типу MB_2 .

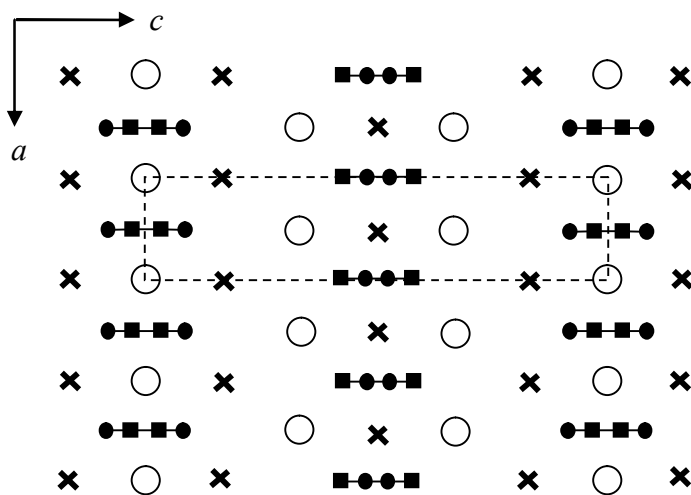


Рис. 20. Структурний тип Ta_3B_4

Бори́ди зі змішаними елементами з атомів бору. Серед боридів трапляються структури, у яких спостерігається наявність різних комбінацій структурних елементів з атомів бору. Наприклад, у структурах V_3B_2 і Cr_5B_3 є ізольовані атоми та пари з атомів бору.

Бори́ди із сітками з атомів бору. У ряді боридів, які містять бора більше 50 атомних часток, його атоми зв'язані у каркас, що складається з гофрованих сіток (структурний тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, CrB_4 , MnB_4) або октаедрів B_6 (ThB_6 , CaB_6).

Для діборидів перехідних металів характерна структура типу AlB_2 (гексагональна комірка з двома формульними одиницями) (рис. 21). Структура цього типу побудована з тригранних призм, у вершинах яких розміщені атоми металу, а в центрах призм – атоми бору, що утворюють графітоподібні пласкі сітки. Шари з атомів бору послідовно чергуються із шарами з атомів

металу. Атоми бору оточені шістьма атомами металу і трьома атомами бору, а атом металу – шістьма атомами металу і дванадцятьма атомами бору. Цей структурний тип мають усі дібориди перехідних металів TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 , WB_2 .

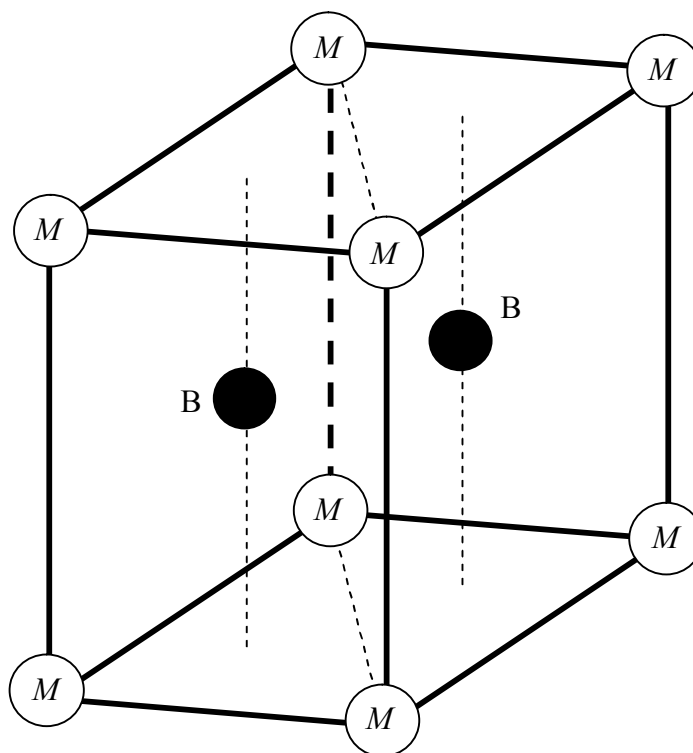


Рис. 21. Структура типу AlB_2

В системах $Mo - B$ та $W - B$ є фази складу M_2B_5 , які є складнішим варіантом фаз MB_2 . Головною відмінністю їх є різна послідовність упаковки, а саме в боридах MB_2 шари атомів металу упаковані у порядку $...AAAA...$ (проста гексагональна структура, як у карбіді вольфраму WC (рис. 12)), тоді як в W_2B_5 реалізується упаковка $...AABBAABBAABB...$, а в Mo_2B_5 – $...AABVCSAABVCS...$. Сітки атомів бору в цих структурах впроваджено у вузловини металевої ґратки по різному.

Бориди з каркасами з атомів бору. В структурах боридів, що містять бора 85 атомних часток, утворюється каркас з атомів бору – кубооктаедрів (VB_{12}) або ікосаедрів (B_4C , NaB_{15} , AlB_{10}).

Серед боридів, що мають тривимірні утворення з атомів бору, необхідно виділити такі основні структурні типи: UB_4 , CaB_6 , UB_{12} .

Особливий інтерес представляє структура типу CaB_6 , що має кубічну ґратку типу CsCl , центровану комплексом із шести атомів бору (рис. 22). Атоми металу розташовані у вузлах простого куба в положеннях (000), а атоми бору утворюють октаедри. Такий структурний тип мають бориди рідкісноземельних металів Y, La, Ce, Pr, Nd, а також елементи II-IV груп (окрім берилію та магнію).

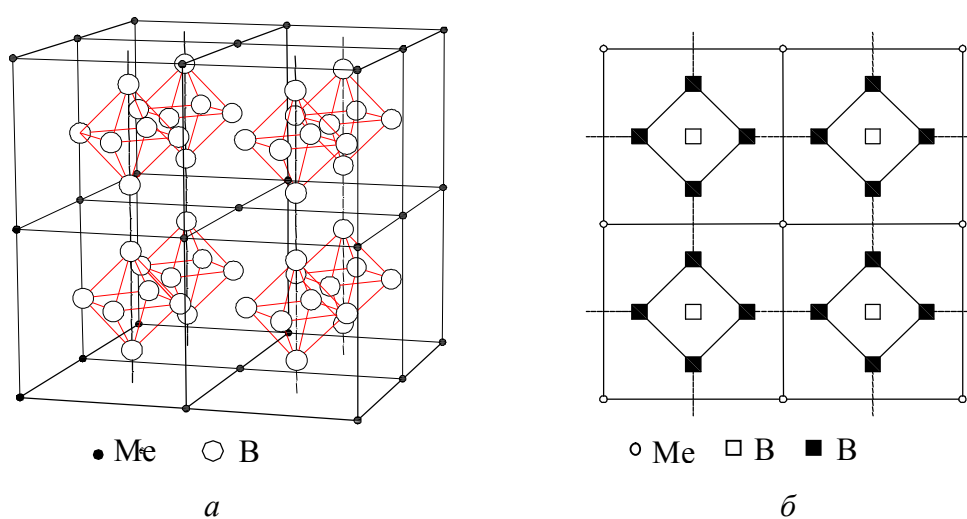


Рис. 22. Структура типу CaB_6 :
a – ґратка MB_6 ; *б* – проекція структури MB_6 на площину (001)

Структуру CaB_6 цікаво розглядати як кубічну, у вузлах якої розташовані октаедри з атомів бору, а у порожнинах – атоми металу, оскільки визначальний вплив на загальний вид структури і розміри електронної комірки

мають саме атоми бору (рис. 23). Атоми металу займають порожнини, достатні за розміром, щоб не спричинити їх деформації.

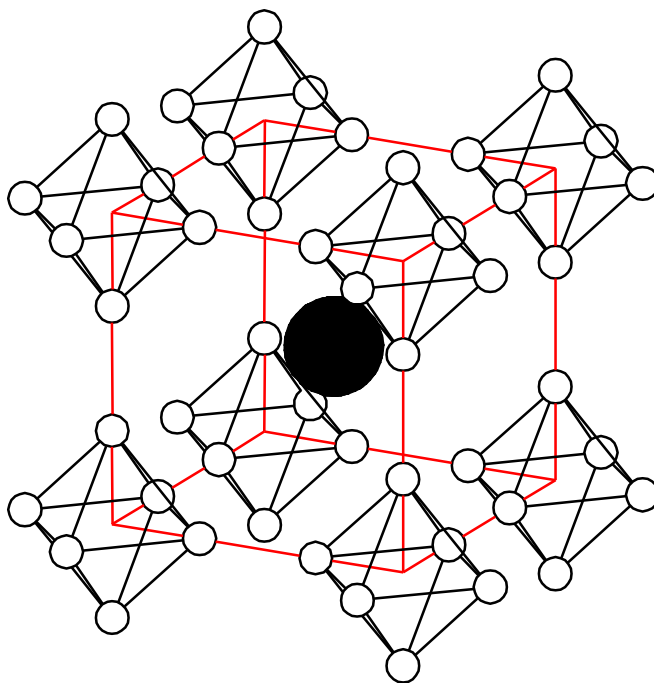


Рис. 23. Структура типу CaB_6

Прецизійні вимірювання періодів ґратки гексаборидів рідкісноземельних елементів показали, що зміна їх величин відповідає загальним уявленням про лантаноїдне стиснення у ряду рідкісноземельних елементів. Одна з необхідних умов утворення сполук із структурою CaB_6 – перевищення енергії d -станів над енергією s -станів не більш ніж на 2,76 еВ.

Звідси випливає, що відсутність гексаборидів Li, Na, K, Be зі структурою CaB_6 можна пояснити відносно високим положенням d -рівня в атомах цих металів.

Цікаво відмітити, що температури плавлення усіх гексаборидів достатньо близькі (2210 °C у LaB_6 , 2190 °C у CeB_6 , 2235 °C – CaB_6 та SrB_6 , 2270 °C

– BaB_6 та $2195\text{ }^\circ\text{C}$ у ThB_6) на відміну від температур плавлення інших сімейств ізоморфних боридів з великим вмістом металу, наприклад діборидів. Ця їх особливість, без сумніву, пов'язана з домінуючою роллю просторового каркасу з атомів бору; атоми металу розташовуються у його порожнинах і майже не впливають на міцність зв'язку. Відображається ця їх особливість також і на близькості параметрів ґратки: $4,156\text{ \AA}$ у LaB_6 , $4,141\text{ \AA}$ у CeB_6 , $4,145\text{ \AA}$ – CaB_6 та $4,19$ у SrB_6 , $4,268\text{ \AA}$ – BaB_6 .

Характерною особливістю гексаборидів РЗМ (кубічна структура типу CsCl) є різко виражений металевий характер їх властивостей: вони мають високу електропровідність і теплопровідність (наприклад, питомий електроопір гексаборида лантану дорівнює $27 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, тобто менше ніж у металевого лантану: $59 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}\cdot\text{см}$), вони тверді, досить міцні і, хоча крихкі, але піддаються (за певної перестороги) механічній обробці.

Структуру тетрабориду (тип UB_4) можна подати як комбінацію двох структур AlB_2 (рис. 21) і CaB_6 (рис. 22 б); у ній є тригранна призма типу AlB_2 і чотирьохгранні призми, аналогічні трохи викривленому кубу CaB_6 (рис. 24). У центрах тригранних призм розміщуються атоми бору, а в каналах, що пронизують чотиригранні призми, розміщуються октаедри з атомів бору. Ці октаедри не мають спільних вершин і зв'язані один з одним тільки парою атомів бору, розташованих уздовж тетрагональної осі. Тобто атоми бору з квадратних перерізів і атоми бору в тригранних призмах утворюють плоскі сітки з чотирьох- та семичленних кілець.

Металеві властивості тетрагональних тетраборидів виражені значно менше ніж у гексаборидів. Це обумовлено суттєво іонним характером хімічного зв'язку у цих сполуках, що відображається і на міжатомній відстані.

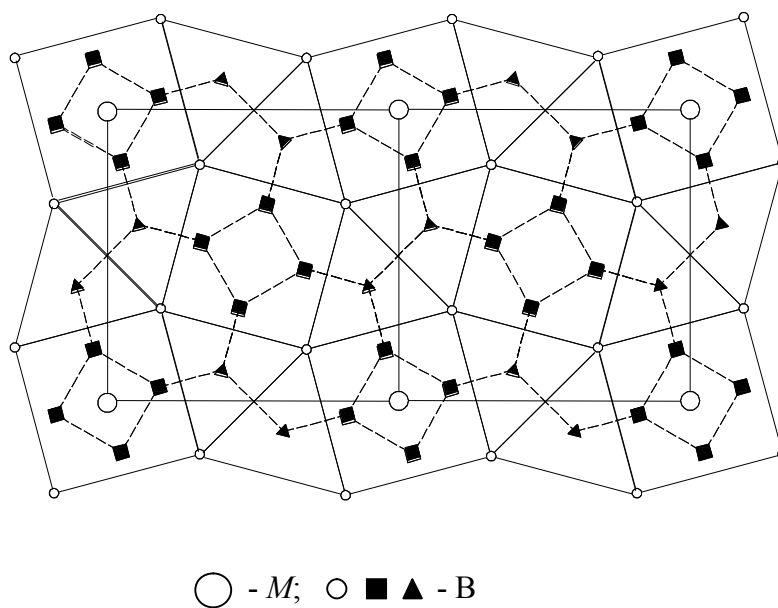


Рис. 24. Структурний тип UB_4

Структурний тип UB_{12} об'єднує велику групу додекаборидів перехідних металів, включаючи лантаноїди й актиноїди. Ця структура на відміну від CaB_6 побудована з правильних кубооктаедрів з атомів бору, у порожнинах, між якими розміщуються атоми металу. Атоми бору утворюють просторову координацію навколо атомів металу; кожний атом бору має п'ять сусідніх борних і два металевих атомів.

Структурний тип UB_{12} можна вивести із структури типу NaCl, якщо атоми натрію замінити атомами урану, а атоми хлору – архімедовими кубооктаедрами B_{12} (рис. 25, 26). Кубооктаедр утворюється квадратами [100] і трикутниками [111]. Відстань між атомами бору в кубооктаедрі значно коротша за відстань в октаедрах з атомів бору у структурах типу CaB_6 .

Питання про те чи є бориди з великим вмістом бору фазами впровадження лишається суперечним. Дійсно, вже деякі з боридів перехідних металів виходять за межі застосування концепції фаз впровадження. І тим сильніше, чим більший вміст бору. Тривимірні каркасні структури типу MB_{12} можна практично розглядати вже як обернені фази впровадження, так як в

них атоми металу займають великі порожнини всередині каркасу з атомів бору. Цим пояснюється також збільшення області гомогенності у вищих боридів – завдяки відносній свободі взаємозаміщень атомів бору і металу.

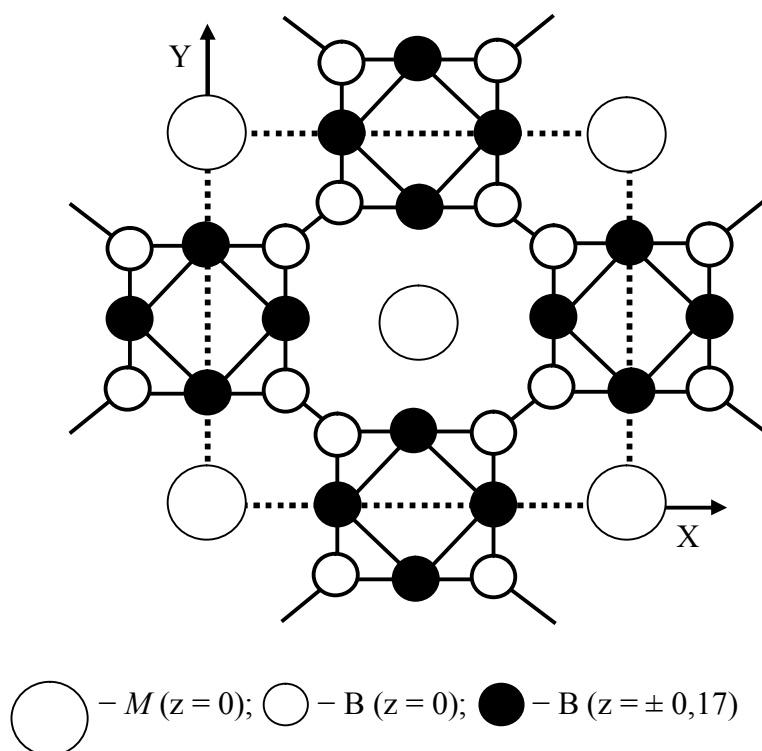


Рис. 25. Проекція на площину XOY структури додекаборидів типу UB_{12}

Отже, основною особливістю боридів, новою у порівнянні з карбідами і нітридами, є існування зв'язків В – В. Поки атоми бору залишаються в ґратці ізольованими, як в M_2B , бориди відносяться до фаз хеггівського типу і аналогічні за будовою таким фазам як карбіди та нітриди. Але критерій відношення радіусів стає менш важливим фактором з появою зв'язків В – В і збільшення їх міцності. На перший план виступає еволюція незалежних зв'язків між атомами бору (ланцюжки з атомів бору → кільчасті ланцюжки → гексагональні сітки → тривимірні каркаси). Спочатку ґратка атомів бору просто впроваджується в гексагональну ґратку атомів металу, що при-

водить до різної послідовності упаковки атомних шарів; пізніше наявність ґратки атомів бору обумовлює серйозніші зміни структури.

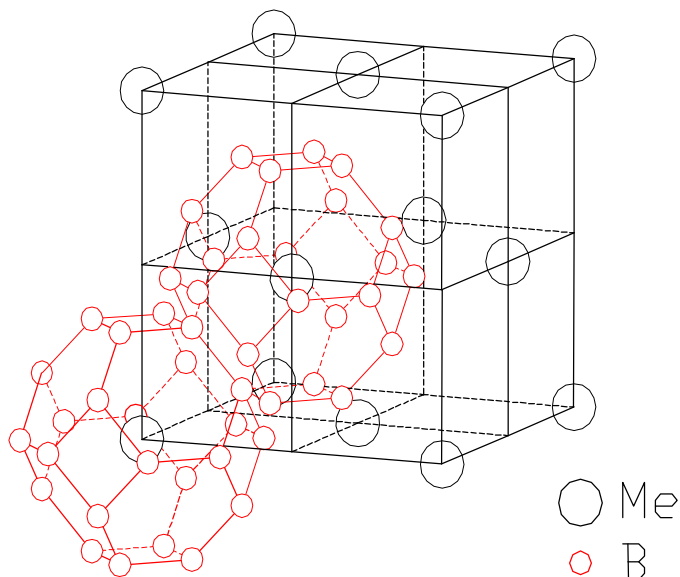


Рис. 26. Структура типу UB_{12}

Утворення зв'язків $B - B$, які організуються в ковалентні ланцюжки або сітки, означає, що вивільняються електрони, які можуть переходити від атомів бору до атомів металу. І це обумовлює ясно виражені металеві властивості боридів (високі значення твердості, тугоплавкості, електропровідності тощо). У цьому сенсі бориди поведуться як типові “сполуки впровадження”, подібні до карбідів.

Відповідно до квантово-механічних розрахунків атом бору може утворювати s -, p - і d -функції зв'язку. Імовірно, що s - і p -функції, утворюючи гібридні орбіти, використовуються у зв'язках між самими атомами бору в структурних комплексах, тоді як d -функції разом з p -функціями, що залишились – для організації зв'язків $M - B$.

Зі збільшенням умісту бору в боридах збільшується кількість атомів бору, що зв'язані один з одним, а це відповідає збільшенню частки ковалентного зв'язку в структурах боридів.

Особливості кристалічної будови боридів, характер і енергія міжатомних зв'язків, електронна будова атомів металу, що утворює борид, суттєвим чином визначають структуру і хімічні властивості боридних фаз.

Розрахунок енергії зв'язку в боридах показує, що максимальне значення припадає на Ti у першому довгому періоді і на Nb та Ta у другому та третьому довгих періодах. Це зменшення енергії зв'язку за переходу від сполук IV групи до сполук V і VI груп періодичної системи елементів має місце у випадку усіх сполук впровадження, але слабшає у послідовності нітриди – карбіди – бориди – силіциди.

4.4. Огляд основних властивостей боридів

Ускладнення структурних елементів з атомів бору спостерігається у разі переходу від нижчих боридів до вищих. Це приводить до збільшення жорсткості кристалічної ґратки в ряду $M_4B \rightarrow M_3B_2 \rightarrow MB \rightarrow M_3B_4 \rightarrow MB_2$. У цьому ж напрямі знижуються температури утворення, підвищуються температури плавлення, збільшуються твердість, стійкість проти окиснення, механічна міцність, знижується здатність гідролізуватися.

Головні привабливі особливості боридів – це їх висока твердість (та, нажаль, відповідно висока крихкість) і висока тугоплавкість. Останню можна порівняти з тугоплавкістю карбідів та нітридів. Висока твердість дозволяє використовувати бориди перехідних металів як абразиви, що забезпечують при обробці пластичних металів та сплавів вищу чистоту поверхні, ніж шліфування синтетичними алмазами. Окрім того, бориди, як і силіциди, мають надзвичайну хімічну стійкість та інертність і часто високу стійкість до окис-

лення в області високих температур. Це обумовлює їх застосування як компонентів тугоплавких та захисних покриттів.

Другою привабливою особливістю боридів є відносно високий опір повзучості. Завдяки цьому, а також високій стійкості проти окислення бориди знаходять широке застосування як компоненти атомних реакторів, де важливе значення відіграє як термічна стійкість, так і стійкість проти хімічного впливу.

З утворенням сполук перехідних металів з бором відбувається узагальнення електронних груп як за рахунок s - і d -електронів металу, так і за рахунок валентних електронів бору. Це приводить до зменшення розпилення носіїв струму ґраткою і до високої електропровідності боридів, іноді навіть вищої, ніж у відповідного металу.

Електропровідність боридів перехідних металів визначається головним чином ступеню незаповненості та енергетичним рівнем d -смуги кристалів відповідних металів.

У зв'язку з нижчим іонізаційним потенціалом бору порівняно з карбонном електроопір боридів, як правило, менший за опір карбідів.

Наявність структурних елементів з атомів бору, що зміцнюють ґратку, зумовлює відносно помірні значення коефіцієнта термічного розширення, високу тугоплавкість та хімічну інертність.

Висока жароміцність деяких боридів робить їх перспективними компонентами жароміцних сплавів, особливо композиційних матеріалів, армованих боридними волокнами або дисперсно-зміцненими боридами.

Широко відомі вогнетривкі властивості деяких боридів, особливо дибориду цирконію, які вирізняється високою стійкістю проти дії розплавлених сталей, чавунів та інших металів і сплавів. Це дозволяє виготовляти з боридів захисні чохла термопар і самі термопари, а також різноманітні футе-

рувальні, електродні та інші подібні матеріали та деталі металургійних печей.

Ще одна область застосування диборидів пов'язана із застосуванням їх у суміші із силіцидами та іншими сполуками. Так, наприклад, розроблено тугоплавкий матеріал борид-Z, який складається з $ZrB_6 + MoSi_2$. Цей матеріал протистоїть окисленню на повітрі майже до 1100 °C і має високу електропровідність і високий опір термічним ударам.

Цікавим є застосування боридів у тих областях, де на перший план виходить їх роль як зв'язки по відношенню до інших сполук, наприклад у гетерогенних матеріалах, таких як спеціальні кераміки, металокераміки, у різного роду перехідних (механічних) сполуках або захисних покриттях для високотемпературних сплавів. Це відноситься, наприклад, до боридів в комбінації з уже відомими силіцидами, де вони покращують такі їх властивості, як здатність до зв'язки частинок, і надають матеріалу деяку текучість (здатність до склування). Важливою особливістю таких систем є існування подібності структур боридів і силіцидів перехідних металів, що дозволяє, підбираючи метал з відповідним атомним розміром і валентністю, отримувати тверді розчини між різними фазами у сусідніх частинах матриці.

Інтерес представляють також термoeмісійні властивості боридів перехідних металів, а особливо боридів лантаноїдів. Ці сполуки мають низьку роботу виходу електрона, високі густини змінних струмів та високу стійкість проти іонного бомбардування.

Низку боридів широко й успішно застосовують як каталізатори в реакціях органічного синтезу.

Важливу роль відіграють бориди у створенні поверхневих покриттів на залізі, сталях, тугоплавких металах; ці покриття вирізняються високою зносостійкістю, корозійною стійкістю і міцністю утримання на основному металі.

З усіх сполук впровадження бориди, імовірно, мають найбільш багатостороннє застосування (головним чином завдяки критичному розміру та специфічній будові атому бору), і не стільки самі по собі, а й у складі різних складних матеріалів і сплавів.

Контрольні питання

1. Розкрийте особливості електронної будови боридів.
2. Які структурні елементи утворюють атоми бору в сполуках?
3. Які бориди утворюють структури з ізольованими атомами?
4. Які структурні типи мають бориди із ланцюжками з атомів бору?
5. Які структурні типи мають структуру із сітками з атомів бору?
6. Охарактеризуйте структурні елементи з атомів бору, що виникають в тугоплавких сполуках на прикладі структурного типу CaB_6 .
7. Охарактеризуйте структурні елементи з атомів бору, що виникають в тугоплавких сполуках на прикладі структурного типу UB_4 .
8. Охарактеризуйте структурні елементи з атомів бору, що виникають в тугоплавких сполуках на прикладі структурного типу UB_{12} .
9. Що впливає на різницю у властивостях боридів і карбідів та нітридів?

5. СИЛІЦИДИ

Жоден елемент періодичної системи елементів не має такої кількості сполук, як кремній. Нині відомо понад 270 подвійних сполук, а кількість потрійних поки важко підрахувати. Із 270 відомих бінарних сполук 255 припадають на сполуки кремнію з металами. Із 103 елементів періодичної системи тільки 15 не утворюють з ним сполук, а для 28 ще не вивчені взаємодії. Це інертні гази, взаємодія яких з кремнієм малоймовірна. Необхідно відзначити, що зі збільшенням атомного номера спостерігається збільшення кількості фаз у системі; максимум сполук припадає на елементи IV (для металів) і VII груп.

5.1. Фазові діаграми стану систем перехідний метал-силіцій

Подвійним сполукам кремнію з елементами притаманна різноманітність формульних складів та кристалічних типів структур. На рис. 27 наведено діаграми стану подвійних систем перехідний метал IV-VI груп – кремній. Натепер встановлено понад 60 структурних типів, у які кристалізуються силіциди.

5.2. Особливості електронної будови силіцидів

Атоми силіцію мають порівняно великий радіус $r_{Si} = 1.17 \text{ \AA}$ і більшість силіцидів не можна відносити до фаз впровадження, так як для більшості силіцидів r_{Si}/r_M наближується до одиниці, тобто значно більше за 0,59. Силіциди, скоріше, займають положення, проміжне між сполуками впровадження та інтерметалевими сполуками.

ною є електронна стабільна конфігурація sp^3 , що утворюється у карбону за рахунок одноелектронного $s \rightarrow p$ -переходу ($s^2p^2 \rightarrow sp^3$), а в нітрогені за рахунок переходу за схемою $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + p$. Ця ж конфігурація типова і для атомів силіцію, однак вищі головні квантові числа s -, p -електронів, що перебувають на валентних підоболонках, призводять до меншої енергетичної стійкості sp^3 -гібридів, ніж у випадку карбону і нітрогену. У карбону силіцій запозичує sp^3 -гібридизацію, а у нітрогену ця гібридизація суттєво послаблюється і, як наслідок, послаблюються донорські властивості. У цілому ж рівень властивостей силіцидів (температура плавлення, твердість) нижчий, ніж у боридів, карбідів і нітридів за рахунок нижчого положення в періодичній системі елементів.

За структурою, за деякими властивостями, за областями застосування силіциди, перш за все, подібні до боридів. В силіцидах, як у боридах, спостерігається зростання ролі безпосередніх зв'язків Si – Si. Це спричиняє перехід від металевого зв'язку у нижчих силіцидах до поступового зростання долі ковалентних зв'язків між атомами силіцію зі збільшенням їх вмісту у вищих силіцидах. Так силіциди M_3Si (структурний тип β -W), у структурному відношенні все ще подібні до відповідних металів. Та зі збільшенням вмісту силіцію кристалічна структура сполук ускладнюється, а властивості стають подібними напівпровідникам (MSi_2), як і у самого силіцію. Як і бор, силіцій утворює в сполуках структурні елементи, які ускладнюються зі збільшенням вмісту силіцію:

- ізольовані атоми Si, зв'язані лише з атомами металу (наприклад, в структурі типу U_3Si);
- пари атомів Si, які в U_3Si_2 ізольовані;
- одновимірні (зигзагоподібні) ланцюги з атомів Si (Mo_5Si_3);
- двовимірні щільнопаковані шари з атомів, як Si, так і металу ($MoSi_2$, $NbSi_2$, $TiSi_2$);

- тривимірні каркаси з атомів Si в ThSi_2 та дисиліцидах РЗМ.

У деяких випадках силіциди поводяться як справжні інтерметалеві сполуки, в інших випадках проявляють риси як інтерметалевих сполук, так і сполук впровадження, подібних карбідам.

Стійкі сполуки з силіцієм утворюють метали тих самих груп періодичної системи, що і у випадку боридів. З іншого боку, алюміній не утворює силіцидів, подібних, наприклад, бориду AlB_2 . Однак структура типу AlB_2 зустрічається серед силіцидів інших металів. Необхідно відмітити таку особливість: у періодичній системі область елементів, для яких існують стабільні гідриди, нітриди, карбіди, бориди та силіциди, поступово розширюється в порядку перерахованих сполук, тобто зі збільшенням розміру атому неметалу.

У структурному відношенні силіциди відрізняються від карбідів, нітридів та боридів більшою складністю. Ця їх особливість співвідноситься з утворенням прямих зв'язків Si – Si (за виключенням нижчих сполук), окрім $M - M$ та $M - \text{Si}$. Ґратки атомів металів у силіцидах на відміну від карбідів та нітридів значно відрізняються від типових металевих структур – особливість, яку можна спостерігати вже у випадку боридів.

Для усіх силіцидів, окрім VSi_2 , характерна відсутність областей гомогенності на відміну від боридів. Причини цього поки що не з'ясовані.

Другою важливою особливістю силіцидів є їх схильність до поліморфізму.

5.3. Кристалохімія металоподібних силіцидів

За типом хімічного зв'язку силіциди можна поділити на три групи:

- іонно-ковалентні;
- ковалентні;

- металоподобні.

Іонно-ковалентні силіциди утворюються сильно позитивними металами, атоми яких мають валентні s -електрони. До них належать силіциди лужних та лужноземельних металів і силіциди металів підгрупи міді та цинку, тобто силіциди металів, що є сильними донорами валентних електронів.

Ця група сполук характеризується поєднанням іонного зв'язку, що утворюють атоми металу та силіцію, з ковалентним зв'язком, що утворюють атоми силіцію.

Лужноземельні метали утворюють силіциди, для яких характерне утворення структурних елементів з атомів кремнію, які ускладнюються зі збільшенням кількості атомів силіцію. У цих сполуках суттєву роль відіграє ковалентний зв'язок, іонна складова незначна. Збільшення ковалентної складової приводить до підвищення температур плавлення, хімічної і термічної стійкості, стійкості до окиснення силіцидів лужноземельних металів.

Ковалентні силіциди утворюються s -, p -елементами і характеризуються переважно ковалентним зв'язком між атомами. Можливість утворення і стабільність сполук визначається взаємним перерозподілом s -, p -станів атомів неметалів і можливість створення найстійкіших станів типу sp^3 і s^2p^6 . Назва “силіциди” у цьому випадку умовна, оскільки до складу ковалентних силіцидів входять елементи, більш електровід'ємні, ніж кремній (що має за Поліном електровід'ємність 1,8), такі як бор (2,0), карбон (2,5), нітроген (3,0), оксиген (3,5), фосфор (2,1), сірка (2,5). Тому правильно їх називати як похідні від більш електровід'ємного елемента – боридами, нітридами, карбідами кремнію.

Більша частина ковалентних силіцидів є діелектриками, мають низький коефіцієнт термічного розширення (що зумовлює їх технічно важливі властивості високої стійкості проти теплового удару), плавляться інконгруентно, мають виключно високу хімічну стійкість, високі окалино- та жаро-

стійкість. Ця група включає велику кількість надтвердих речовин таких, як карбід кремнію, борид кремнію та вуглецю.

Металоподібні силіциди утворюють головним чином перехідні метали. Вони характеризуються поєднанням металевого зв'язку між атомами металу і кремнію з ковалентним зв'язком між атомами кремнію, а також незначною часткою ковалентного зв'язку між атомами металу, яка зростає зі зменшенням донорської здатності металів. Частина валентних електронів перехідних металів локалізовані у стабільні d^5 - та d^{10} -конфігурації, а частина нелокалізована і тому здатна переходити у p -стани, стабілізуючи стійкі $s^x p^y$ -конфігурації. Зі збільшенням степені локалізації валентних електронів у атомів перехідних металів посилюється зв'язок $M - M$, що має ковалентний характер, зменшується частка електронів, здатних переходити у p -стани, відповідно знижується енергія зв'язку $M - Si$ і, як наслідок, зменшується імовірність утворення і термодинамічна стійкість силіцидних фаз. Частки різних типів зв'язку між атомами металу та кремнію змінюються у широких межах в залежності від степені недобудованості d - та f -електронних оболонок перехідних металів і від відносного вмісту атомів металу та кремнію в силіцидах. Зі збільшенням вмісту кремнію в силіцидах цього типу відповідно ускладнюється їх структура. Для систем перехідних металів з кремнієм характерне утворення великої кількості силіцидних фаз, а також структурних типів, у які вони кристалізуються.

Збільшення вмісту кремнію в силіцидах ускладнює їх кристалічну й електронну будову, зумовлює утворення міцних ковалентних зв'язків між атомами металу та кремнію.

Структуру сполук бідних на кремній, наприклад V_3Si , Mo_3Si (тип β -W), по суті, ще можна розглядати як відхилення від ОЦК структури відповідного металу (рис. 28).

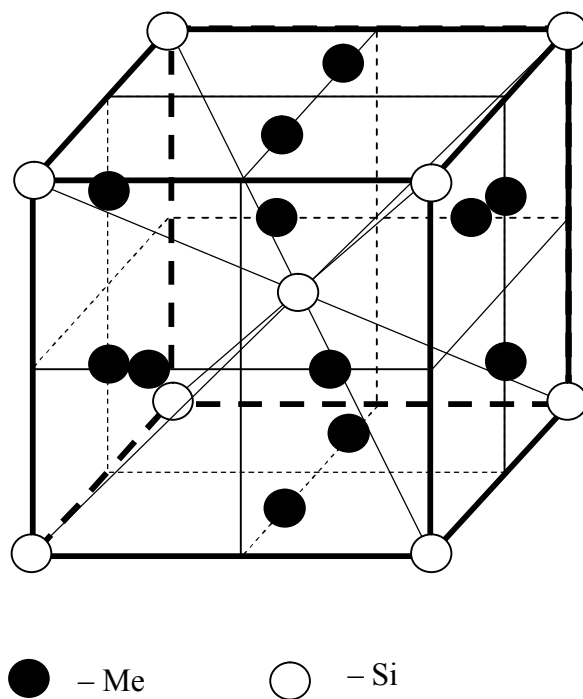
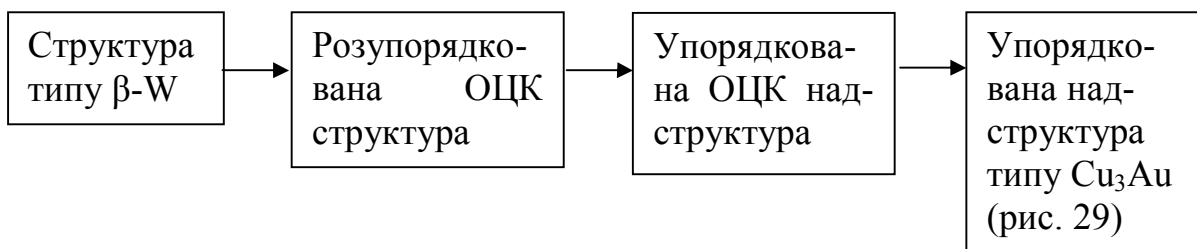


Рис. 28. Структурний тип β -W

Зі зміною атомного номера можна спостерігати таку еволюцію структур M_3Si :



Схильність до утворення поліморфних модифікацій є ще однією важливою особливістю структур бідних на кремній (наприклад, в силіцидах рідини M_5Si_3 – α та β - Nb_5Si_3).

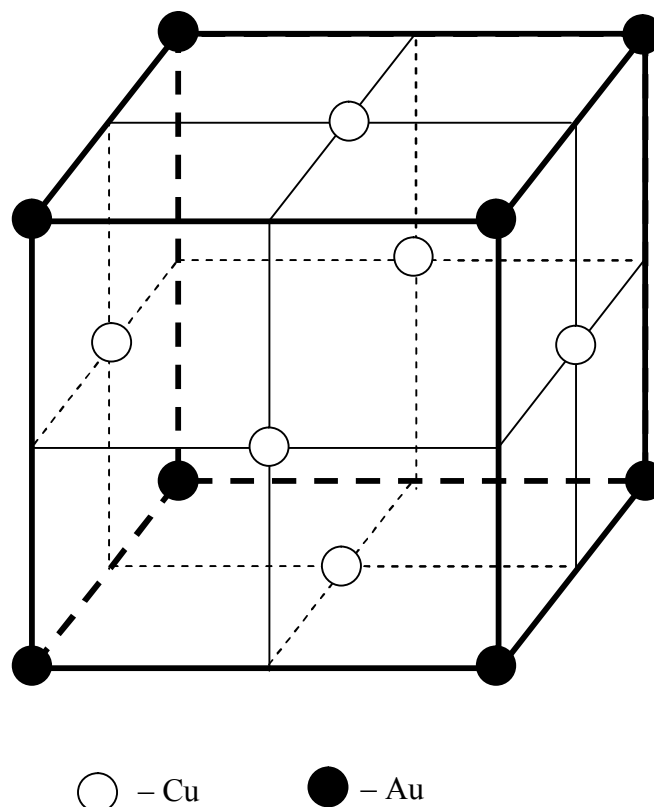


Рис. 29. Структурний тип Cu_3Au

Усі фази типу $M_5\text{Si}_3$ (або $M_3\text{Si}_2$), що мають тетрагональну ґратку, або ізоморфні, або дуже схожі за структурою. Характерною особливістю цих фаз є тенденція до утворення в структурі відособлених пар з атомів силіцію, наприклад в структурі U_3Si_2 . Ще однією особливістю цих фаз є дуже висока чутливість до присутності домішок. Додавання дуже незначної кількості карбону або інших домішок впровадження (B, N, O) до сполук $M_5\text{Si}_3$ (наприклад, Nb_5Si_3) може спричинити до перетворення структури в структуру типу $D8_8$, так звані фази Новотного. Вони утворюються в результаті того, що невеликі за розміром атоми вуглецю входять до міжвузловини ґратки і витісняють атоми силіцію, примушуючи їх займати місця у вузлах металічної ґратки. У випадку чистих простих силіцидів (подвійні фази) ця структура характерна лише для сполук металів IV групи, але не для V та VI груп. Бо силі-

циди двох останній груп фактично є потрійними фазами, тобто стабільні лише за наявності другого елемента впровадження.

В інтервалі складів від M_2Si до MSi_2 силіциди мають найбільшу подібність до боридів. В структурах M_2Si лише атоми металу утворюють шари, а атоми силіцію заповнюють проміжки між ними. Тоді як в структурах M_5Si_3 , наприклад в α - та β - Nb_5Si_3 , атоми силіцію починають з'являтися і в шарах з атомів металу, але розміщуються в них за принципом заміщення. Таким чином, ці силіциди є принципово новим випадком змішаного твердого розчину силіцію – одночасно і заміщення і впровадження.

Якщо вміст силіцію у силіциді перевищує 33 %, спостерігаються такі структурні типи: CrB (рис.17), FeB (рис. 18), $FeSi$, MnP . Атоми $3d$ -перехідних металів у моносиліцидах, на відміну від силіцидів з меншим вмістом силіцію, не розташовуються на близькій відстані один від одного, а прагнуть оточити себе атомами силіцію, які не утворюють пар, ланцюжків та сіток і оточені атомами металу. Це, імовірно, є наслідком того, що енергія атомної взаємодії $M-Si$ перевищує енергію взаємодії $M-M$ і $Si-Si$.

Необхідно також відзначити ізоморфізм багатьох силіцидів з германідами. Через те, що валентності силіцію та германію однакові, це досить природно. Але, так як атоми германію мають більший розмір, ізоморфізм спостерігається лише у випадках, коли атоми металоїду входять до ґратки не за принципом впровадження, а за принципом заміщення.

Серед силіцидів найважливіше значення за застосуванням мають дисиліциди MSi_2 , хоча вони і не є найстабільнішими фазами. Вони представлені п'ятьма структурними типами: $TiSi_2$, $ZnSi_2$, $ThSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$. Під час наближення до VIII групи спостерігається поступовий перехід до простіших структур. Так, у випадку $CoSi_2$ та $NiSi_2$ структура є кубічною типу CaF_2 (рис.30), у той час як $MnSi_2$ та $FeSi_2$ мають аналогічні тетрагонально викривлені ґратки.

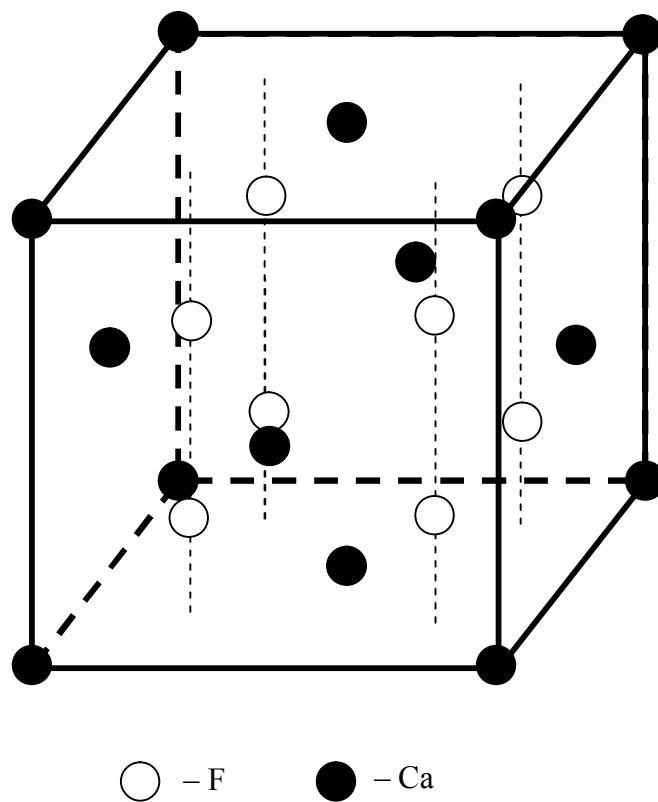


Рис. 30. Структурний тип CaF_2

Споріднені структури MoSi_2 , CrSi_2 , TiSi_2 представлені на рис. 31 можна описати за допомогою просто зміни послідовності пакування гексагональних шарів атомів металу та силіцію з періодом повторення відповідно 2, 3 та 4.

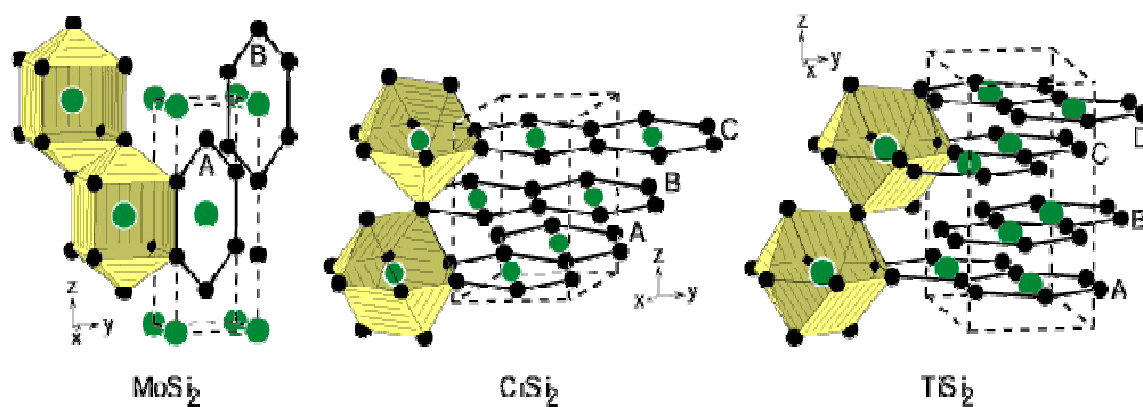


Рис. 31. Структурні типи MoSi_2 , CrSi_2 , TiSi_2

Структуру дисиліцидів можна уявити і інакше, а саме як таку, що складається з “графітоподібних” двовимірних сіток атомів силіцію, в отворах яких розташовуються атоми металу (рис. 32).

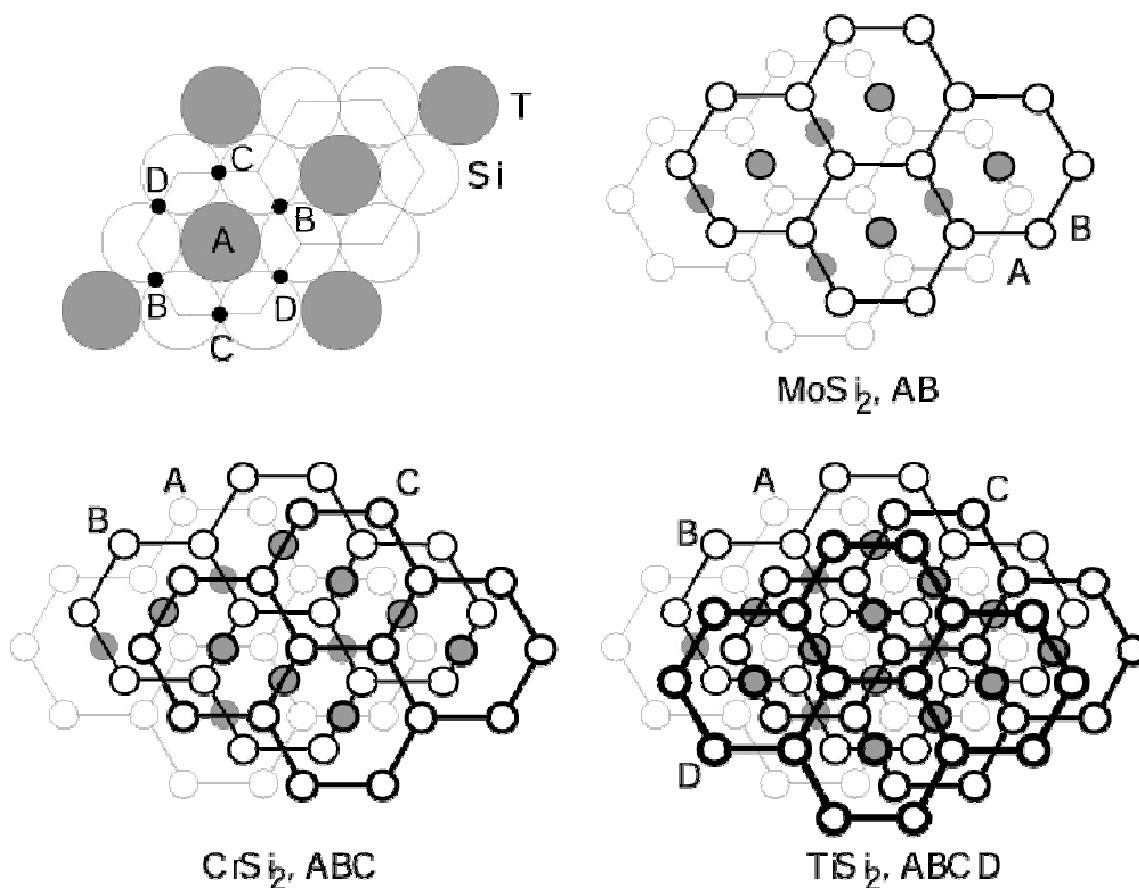


Рис. 32. Графітоподібні сітки силіцію в структурах дисиліцидів

На відміну від боридів, силіцидів зі співвідношенням $\text{Si} : M$ більшим за 3:1, подібних до MB_4 , MB_6 , MB_{12} , не існує. Вільний силіцій знаходиться у безпосередній рівновазі з дисиліцидом; його алмазоподібну структуру можна знайти вже в деяких силіцидах.

Силіциди з найбільшим вмістом силіцію утворюють метали VIII групи (трисиліциди MSi_3). Відмітимо одну цікаву особливість таких силіцидів: зі

збільшенням номера групи металу відстань метал – кремній має тенденцію до зменшення.

Таким чином зв'язок $M - Si$ може змінюватись у дуже широких межах. Хоча слід відзначити ще й тенденцію до скорочення відстані $Si - Si$ в силіцидах. У деяких випадках ця відстань є коротшою за відстань в елементарному силіції. У цьому сенсі силіциди суттєво відрізняються від карбідів та нітридів, в яких, навпаки, відстані $C - C$ та $N - N$ збільшуються.

Здатність ґратки силіцидів до утворення дефектів нижча за бориди – обставина, яка сильно впливає на їх властивості та визначає характер їх застосування, наприклад для захисних покриттів.

Хоча для металів платинової групи силіциди ще існують (на відміну від карбідів), але для елементів, що знаходяться у кінці кожного з перехідних періодів, вони не утворюються: Ag та Au з кремнієм утворюють лише прості евтектики. Однак мідь утворює з кремнієм нижчий силіцид $\sim Cu_5Si$; він має три модифікації, які є варіантами гексагональної щільнопакованої структури.

5.4. Огляд основних властивості силіцидів

Силіциди перехідних металів за деякими фізико-хімічними властивостями подібні до карбідів, нітридів і особливо боридів. Вони являють собою металеві сполуки досить високої електропровідності і переходять у надпровідний стан за низьких температур.

Більшість дисиліцидів перехідних металів мають металевий тип провідності.

Електроопір силіцидів вищий за електроопір відповідних металів у 1,8-4,0 рази; електроопір $NbSi_2$, наприклад, більший за електроопір ніобію у 1,8 рази, для $ZnSi_2$ та Zn це співвідношення становить 3,94. Лише електроопір VSi_2 складає 0,52 електроопору ванадію.

Вищий електроопір силіцидів порівняно з електроопором відповідних металів можна пояснити утворенням ковалентних зв'язків між атомами силіцію. Металевий характер силіцидів послаблюється зі зниженням дефектності *d*-рівнів атомів перехідних металів, тобто зі збільшенням атомних номерів металів у перехідних групах і періодах.

Ідеальний електроопір TiSi_2 , ZnSi_2 , VSi_2 , NbSi_2 , MoSi_2 збільшується з підвищенням температури, що характерно для металевих напівпровідників з виродженими носіями струму.

Температура плавлення силіцидів значно нижча за температуру плавлення інших тугоплавких сполук.

Мікротвердість силіцидів також менша за мікротвердість інших тугоплавких сполук.

Силіциди мають досить високу стійкість проти повзучості. Цю властивість силіцидів можна покращити введенням невеликих добавок карбону (0,1-0,3 %) та бору (до 0,12 %).

У хімічному відношенні силіциди цієї групи досить стійкі проти окиснення серед усіх безкисневих сполук (наприклад, MoSi_2).

Хімічна стійкість силіцидів перехідних металів збільшується від нижчих до вищих: $M_3\text{Si} \rightarrow M_5\text{Si}_3 \rightarrow M\text{Si} \rightarrow M\text{Si}_2$, що дозволяє припустити – найслабкішим зв'язком у силіцидах перехідних металів є зв'язки $M - M$, які переважають над зв'язками $M - \text{Si}$ та $\text{Si} - \text{Si}$ (останніх у силіцидів складу $M_3\text{Si}$ і $M_2\text{Si}$ здебільшого не буває). Відповідальними за хімічну стійкість силіцидів є сильні зв'язки $M - \text{Si}$ та $\text{Si} - \text{Si}$. Зменшення кількості силіцидів зі збільшенням порядкового номера перехідного металу свідчить про зменшення електронної взаємодії між атомами металу і кремнію, послаблення sp^3 -гібридизації.

Аналіз характеру взаємодії між силіцієм та елементами періодичної системи свідчить про те, що найвищі характеристики мають сполуки силіцію

з металами і неметалами, які розміщені лівіше силіцію або в одній з ним групі.

За властивостями силіциди також відрізняються залежно від положення металу в періодичній системі.

Силіциди використовують для виготовлення нагрівачів високотемпературних печей. Силіцидні покриття застосовують для захисту від окиснення тугоплавких металів. Сполуки WSi_2 , $MoSi_2$ можна використовувати для виготовлення лопаток та інших деталей газових турбін.

У хімічній промисловості використовують силіцидні вироби, стійкі проти дії хімічних реагентів – кислот, розплавів та розчинів солей. Суміш молібдену та силіцію служить для високотемпературного паяння кераміки з металами або металів один з одним.

Контрольні питання

1. Розкрийте особливості будови силіцидів перехідних металів.
2. Поясніть суть класифікації силіцидів.
3. Які елементи періодичної таблиці утворюють з силіцієм іонно-ковалентні силіциди?
4. Які елементи періодичної таблиці утворюють з силіцієм металопо-дібні силіциди?
5. Які елементи періодичної таблиці утворюють з силіцієм ковалентні силіциди?
6. Які структурні елементи утворюють атоми силіцію у сполуках з перехідними металами?
7. На прикладі сполук бідних на силіцій V_3Si , Mo_3Si розкажіть про їх структурні типи.

8. Які структурні типи характерні для моносиліцидів перехідних металів?
9. Які структурні типи характерні для дисиліцидів перехідних металів?
10. Розкрийте основні властивості металоподібних силіцидів.

6. НЕМЕТАЛЕВІ ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ

До неметалевих тугоплавких сполук відносять карбіди та нітриди бору, силіцію, алюмінію, силіцид бору. Ці сполуки плавляться інконгруентно за температур 3000-3500 °С, є діелектриками або напівпровідниками з широкою заборонною зоною, твердість їх коливається від низьких значень для гексагонального нітриду бору до значень, які перевищують твердість усіх відомих матеріалів (для карбіду бору 490,5-687 МПа).

6.1. Нітрид бору

Нітрид бору був відкритий понад сто років тому Бальменом. Натепер відомо три модифікації нітриду бору (рис. 33) – α -BN (гексагональний), β -BN (кубічний) та γ -BN (гексагональний щільноупакований).

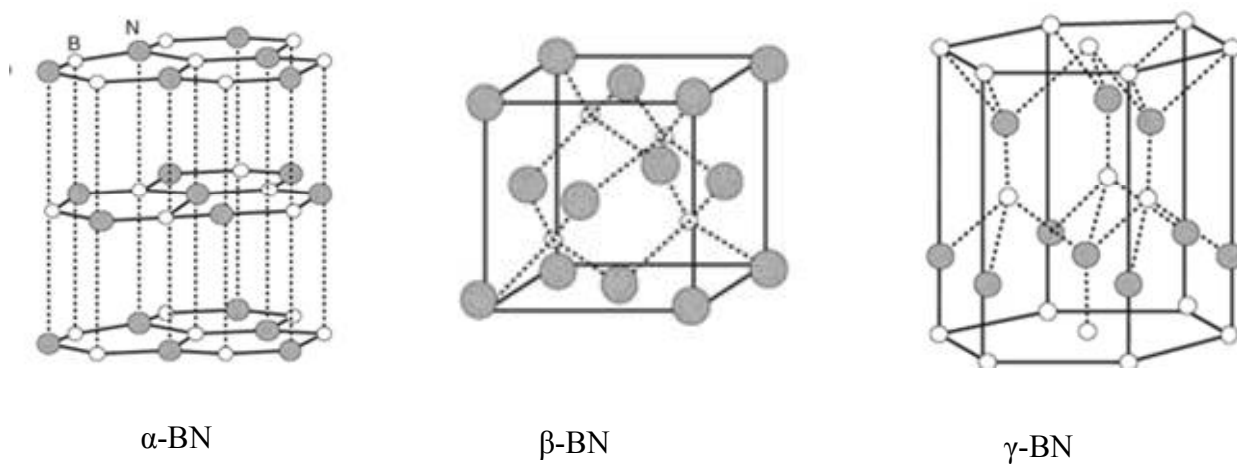


Рис. 33. Кристалічні структури модифікацій нітриду бору

α -BN має гексагональну кристалічну структуру, аналогічну структурі графіту. Вона складається з графітоподібних сіток, розташованих на відміну

від структури графіту точно одна під одною з чергуванням атомів бору і азоту по осі z . Просторова група – $C6m2$. Через близькість структури і деяких фізичних властивостей графіту і нітриду бору останній часто називають “білою сажею” або “білим графітом”.

β -BN має кубічну кристалічну ґратку аналогічну ґратці алмазу, тобто кристалізується у структуру цинкової обманки ZnS .

γ -BN має гексагональну щільнопаковану ґратку типу вюрциту.

Гексагональний нітрид бору α -BN. Якщо розглядати нітрид бору з точки зору уявлень про прагнення атомів під час утворення сполук до найстабільніших електронних конфігурацій, то можна припустити, що під час утворення гексагонального нітриду бору атоми бору переважно передають валентні p -електрони атомам нітрогену, у результаті чого атоми бору набувають стійкої конфігурації s^2 , а атоми нітрогену – s^2p^6 . Наявність певної (причому високої) статистичної ваги s^2p^6 -конфігурацій атомів нітрогену зумовлює, зазвичай, іонну частку зв'язку, а енергетична відокремленість цих конфігурацій – наявність широкої енергетичної щілини і, як наслідок, діелектричні властивості нітриду бору.

Розподіл електронної густини в α -BN аналогічний такому ж у графіті. Між шарами (сітками) в α -BN розміщено 15-16 % усіх електронів, що відповідає двом електронам від кожної пари атомів $B - N$ у нітриді (у графіті – одному електрону від кожного атома). Це дозволяє зробити висновок про наявність іонного зв'язку між атомами бору та нітрогену у сітках та про відсутність металевого зв'язку між сітками на відміну від графіту.

Відстань між сітками у ґратці нітриду бору становить 3,34 Å, що менше, ніж у графіті (3,40 Å). Це свідчить про міцніші зв'язки між сітками у структурі нітриду бору порівняно з графітом.

Гексагональний нітрид бору – типовий напівпровідник.

Відносно висока теплопровідність і особливості будови зумовлюють високу стійкість виробів з BN проти теплового удару.

Виняткова тонкість частинок порошку нітриду бору разом з особливостями його кристалічної структури та низькою твердістю (близько 2 за шкалою Мооса) зумовлює його кращі змащувальні властивості ніж у графіту та сульфіду молібдену.

Важливою властивістю нітриду бору є його здатність до люмінесценції.

Кубічний нітрид бору β -BN. Під дією високого тиску гексагональний нітрид бору переходить у кубічну модифікацію (“боразон”) аналогічно переходу гексагонального графіту в кубічний алмаз. Кристали кубічного нітриду бору були отримані за високих тисків (4,5-7,5 МПа) і температур (1200-2000 °C) із суміші гексагонального нітриду бору та нітрідів літію або магнію (як каталізатори) з додаванням деяких домішок. Домішки 0,1-1 % Be у вигляді металу або солі зумовлюють утворення кристалів кубічного нітриду бору *p*-типу блакитного кольору. Тип провідності був встановлений за термо-ЕРС. Припускається, що берилій заміщає атоми бору або нітрогену у гратці кубічного BN. Домішки елементарної сірки приводять до утворення боразону *n*-типу блідо-жовтого кольору. Сірка заміщує нітроген у боразоні, на що вказує існування сполуки BS із кубічною ґраткою, яка утворюється за високих температур і тисків.

Електронну схему утворення боразону можна подати таким чином: атоми бору, що мають в ізольованому стані конфігурацію валентних електронів s^2p , у результаті $s \rightarrow p$ -переходу набувають sp^2 -конфігурацію, потім у наслідок залучення легко рухомого електрона атома нітрогену – sp^3 -конфігурацію. Валентні електрони атома нітрогену відповідно виконують таку трансформацію: $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + p$ і, передаючи один *p*-електрон бору, набувають sp^3 -конфігурацію. Таким чином, у боразоні створюється висока ста-

тистична вага атомів, що мають sp^3 -конфігурацію локалізованих валентних електронів, які забезпечують кубічну алмазоподібну структуру цієї сполуки. Однак статистична рухомість електрона атома нітрогену викликає деяке зниження статистичної ваги sp^3 -конфігурацій атомів бору і нітрогену, що, у свою чергу, обумовлює меншу енергію зв'язку, нижчий електроопір, вужчу заборонну зону і меншу твердість боразону порівняно з алмазом. З іншого боку, менша частка жорстких, напрямлених зв'язків у ґратці боразону зумовлює дещо більшу степінь свободи у разі термічного збудження, вищу температуру поліморфного перетворення в гексагональний нітрид бору. За деякими даними вона становить 2000 °C, у той час, як для алмазу – приблизно 900 °C. З тієї ж причини боразон має вищу теплостійкість, ніж алмаз, і більший опір удару в результаті надбання певної “пластичності”, викликаной появою деякої статистичної частки нелокалізованих електронів.

Густина боразону становить 3,45 г/см³, період ґратки $a = 3,615 \text{ \AA}$, твердість – 70 ГПа.

6.2. Нітрид силіцію

Дослідження умов отримання та властивостей сполуки силіцію з нітрогеном, розпочате ще в 1844 році показало наявність у цій системі декількох хімічних сполук, яким приписували склади SiN , Si_2N_3 , Si_3N_4 . Тепер однозначно доведено існування у системі силіцій – нітроген тільки однієї хімічної сполуки – нітриду силіцію Si_3N_4 .

Нітрид кремнію має дві модифікації – α та β - Si_3N_4 . Обидві модифікації гексагональні.

Обидві структури побудовані на тетраедрах Si_3N_4 (рис. 34) і відрізняються способом сполучення цих тетраедрів (тетраедри SiN_4 майже правильні).

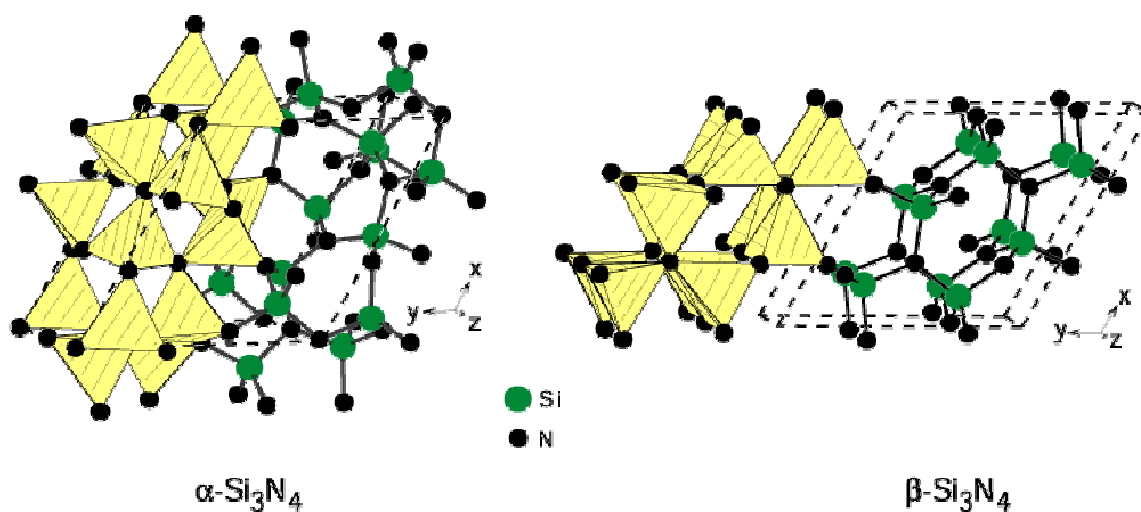


Рис. 34. Структури $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ та $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Структура $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (просторова група $P6_3/m$) може бути виведена зі структури Be_2SiO_4 заміщенням атомів кисню та берилію відповідно нітрогеном і силіцієм. Кожний атом силіцію розміщений у центрі трохи неправильного тетраедра з атомів нітрогену. Комірка Si_3N_4 сполучається спільними кутами таким чином, що кожен атом нітрогену є спільним для усіх тетраедрів. Інакше структура може бути представлена у вигляді восьмичленних кілець Si_3N_4 , сполучених між собою відповідним чином.

Структура $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (просторова група $P31c$) відмінна від $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: в останній площини сполучені вздовж напрямку (001) у послідовності ...*ABABAB*..., у той час, як у ґратці $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – у послідовності ...*ABCDABCD*....

Кількість формульних одиниць в елементарній комірці α -модифікації дорівнює чотирьом; а у β -модифікації – 2.

Розчинність нітрогену у твердому силіції точно не встановлено, розчинність у рідкому силіції – 10^{19} атомів/см³.

Атом нітрогену і силіцію у Si_3N_4 сполучені ковалентними ненасиченими зв'язками, наявність яких впливає з того, що кожна четверта гібридна sp^3 -орбіта атома силіцію перекрита з гібридною sp^2 -орбітою атома нітрогену. Про те, що зв'язок ковалентний свідчить високий електроопір нітриду – понад 10^{12} Ом · см.

Завдяки сильним ковалентним зв'язкам між атомами нітрид силіцію має високу твердість, мале значення коефіцієнта термічного розширення. Енергетична відокремленість груп атомів, які входять до його складу, спричиняє його дисоціацію ще до плавлення, як і всіх інших ковалентних нітрідів, що мають неметалеві властивості.

Одна з найважливіших хімічних властивостей – його виключно висока хімічна стійкість. Він стійкий до дії кисню й до окиснення повітрям. Слабо взаємодіє нітрид силіцію з хлором.

Нітрид силіцію відзначається досить високою стійкістю до розплавлених металів.

6.3. Нітрид алюмінію

У 1862 році було опубліковано першу роботу, присвячену сполукам алюмінію з нітрогеном. По суті, в усіх роботах було виявлено тільки одну сполуку – AlN , якій іноді приписували формулу Al_2N_2 .

Нітрид алюмінію кристалізується у гексагональну ґратку типу вюрциту (рис. 35). Залежно від чистоти препарату параметри ґратки мають значення $a = 3,10\text{-}3,13$, $c = 4,93\text{-}4,98$ Å.

Нітроген майже не розчинюється в алюмінії.

Порошкоподібний нітрид алюмінію зазвичай білого кольору, монокристали – водянисто-білого (прозорі). Температура плавлення визначається у межах $2000\text{-}2500$ °С. Та нітрид алюмінію розкладається на компоненти, не

досягаючи температури плавлення, температура початку розкладання залежить від особливостей умов визначення “температури плавлення”.

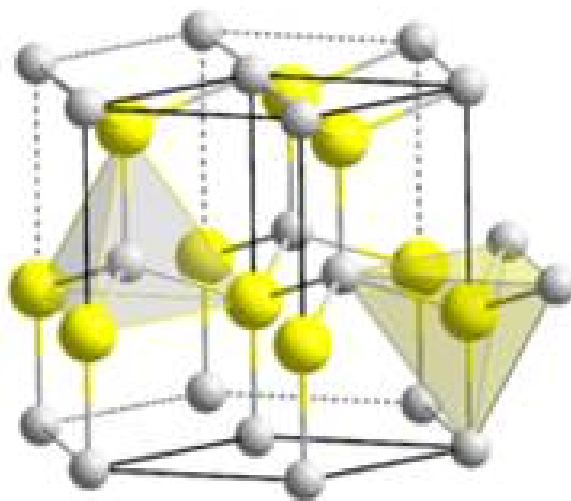


Рис. 35. Елементарна комірка AlN

Нітрид алюмінію – типовий діелектрик з великою шириною заборонної зони і високим електроопором (близько 10^{20} Ом·см). Розрахунок електронної складової теплопровідності показує, що теплопровідність відбувається тільки за рахунок коливання ґратки. Механізм утворення зв’язку в нітриді алюмінію такий: один з електронів нітрогену переходить до атома алюмінію з утворенням таких електронних конфігурацій – $\text{Al}^- 3s^2 3p^2$; $\text{N}^+ 2s^2 2p^2$. У сполуках типу вюрциту кожний атом металу оточений чотирма атомами неметалу, розташованими на однакових відстанях від нього по вершинах правильного тетраедра (в AlN тетраedr дещо викривлений). Таким чином на кожний атом припадає чотири рівноцінні зв’язки, кожний з яких здійснюється s -та p -електронами, що надходять по одному з кожного атома. Такі зв’язки ковалентного типу, що зміцнені накладеними на них іонними зв’язками, спричиняють високу жорсткість ґратки. Це визначає мале значення коефіцієнта

термічного розширення, високі значення модуля нормальної пружності, характеристичної температури та фотонної складової теплопровідності.

Така схема уявляється загалом правильною, однак з урахуванням *s-p*-переходів необхідно брати до уваги, що конфігурація частини атомів алюмінію і нітрогену має вид sp^3 . Крім того, поряд з переходом електрона від атома нітрогену до атома алюмінію відбувається перехід валентних електронів від частини атомів алюмінію до атомів нітрогену з утворенням при цьому конфігурацій $Al\ 2s^2 2p^6$ і $N\ 2s^2 2p^6$, що обумовлює наявність частки іонного зв'язку у нітриді алюмінію.

Структура AlN відрізняється від ідеальної структури вюрциту, оскільки відношення *c/a* дорівнює 1,600 замість 1,633. Стиснення тетраедра вздовж осі *OZ* у структурі AlN призводить до деякого викривлення правильного тетраедричного розміщення зв'язків Al – N.

На відміну від ізоструктурних SiC і ZnS для нітриду алюмінію рентгенографічним аналізом не було встановлено політипних структур.

Міцність нітриду алюмінію за високих температур (близько 1400 °C) можна порівнювати з міцністю оксидної кераміки за звичайної температури.

6.4. Карбід бору

Уперше сполуку бору з карбоном було отримано Муассаном у 1899 році сплавленням у дуговій електричній печі шихти з борного ангідриду із цукровим коксом.

Спочатку карбіду бору приписували різні склади: BC, B₂C₂, B₃C, B₄C, B₆C. У 1939 році було встановлено, що існує тільки карбід бору з формулою B₄C, який плавиться з розкладанням і утворюється за температури 2250 °C, за перитектичною реакцією між бором та рідкою фазою, багатою карбоном. Структура карбіду бора B₄C має ромбоєдричну кристалічну ґратку з пері-

одом $a = 5,60 \text{ \AA}$, $c = 12,1 \text{ \AA}$ (рис. 36). Це темно-сірий (майже чорний) кристалічний порошок. Твердість, що становить 50 ГПа, карбіду бора поступається лише алмазу.

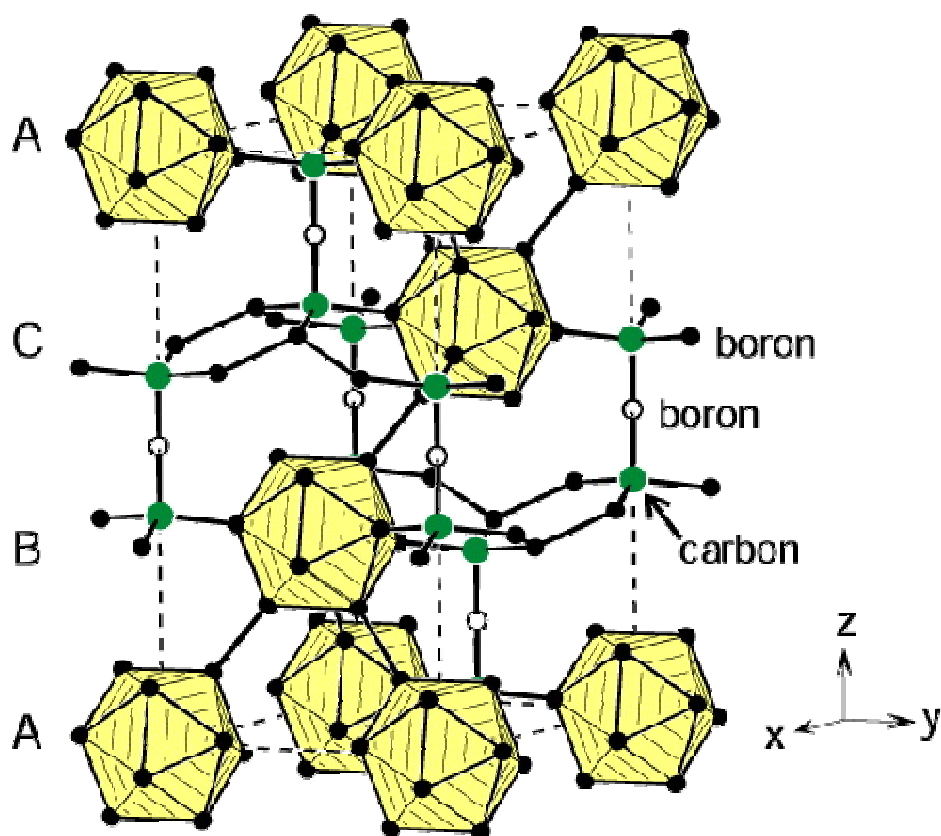
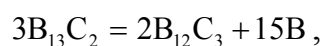


Рис. 36. Структура карбіду бору

Для карбіду бору можливе заміщення частини атомів карбону атомами бору, при цьому структура $B_{12}C_3$ ($=B_4C$) перетворюється у $B_{13}C_2$ ($=B_{6.5}C$). Цей карбід утворюється дифузійним заміщенням і схильний до розпаду на бор та B_4C :



а також твердіший і стійкіший до дії хімічних реагентів, ніж B_4C .

Карбід бору – напівпровідник із заборонною зоною від 2,5 до 1 еВ. Його електроопір вищий за електроопір карбіду та нітриду кремнію. Характер зміни електроопору зі збільшенням вмісту карбону у сплавах дозволив припустити таку кристалохімічну картину. Електроопір чистого бору дуже великий, що пояснюється повною компенсацією зв'язків атомів у кристалічній ґратці бору. Додавання до бору карбону у кількості, що перевищує межу його розчинності у борі, приводить до перебудови ґратки останнього у ґратку карбіду бору. Однак не всі вакантні місця вуглеводних атомів ланцюжка $-C-C-C-$ заповнені, тобто відбувається декомпенсація зв'язків і з'являється дірчаста провідність. За подальшого збільшення вмісту карбону у сплавах відбувається заповнення вакантних місць у ланцюжку $-C-C-C-$ і встановлюються ковалентні зв'язки, властиві ґратці карбіду бору. Це викликає зниження електропровідності. Найменше її значення відповідає завершенню процесу встановлення напрямлених зв'язків у ґратці B_4C . Додавання карбону до бору в кількості 2-3 % призводить до утворення евтектики бору або твердого розчину в ньому карбону з карбідом бору $B_{13}C_2$, що має дефектну ґратку, тобто вакантні місця на лінії $-C-C-C-$ карбіду бору $B_{13}C_2$.

Зі збільшенням вмісту карбону надалі ці вакантні місця заповнюються аж до вмісту бору, що відповідає карбіду $B_{13}C_2$. Останній здатен утворювати тверді розчини заміщення з вуглецем і переходити при цьому у карбід $B_{12}C_3$, тобто замість лінії $-C-B-C-$ з'являється лінія $-C-C-C-$. Перехід від складу $B_{13}C_2$ до $B_{12}C_3$ безперервний, про що свідчить широка область гомогенності від 5 до 24 вагових часток карбону карбідної фази.

Фаза $B_{13}C_2$, структура якої характеризується лінійним ланцюжком $-C-B-C-$, має електронну провідність, а фаза B_4C з ланцюжком $-C-C-C-$ є дірчастим напівпровідником.

Карбід бору застосовують як абразивний матеріал для шліфування, заточування та доведення.

Висока термо-ЕРС сплавів бору з карбоном у сполученні з їх відносно високими температурами плавлення, жароміцністю і хімічною стійкістю знаходить технічне використання у високотемпературних напівпровідникових пристроях, у тому числі у напівпровідникових термопарах, поглиначах нейтронів.

6.5. Карбід силіцію

До цього часу кристалічна структура SiC ретельно досліджується у зв'язку з тим, що ця сполука має модифікації, які за певних умов переходять одна в одну. Хімічно чистий карбід силіцію безбарвний, а технічний – зеленкуватий або синьо-чорний.

Карбід силіцію має дві поліморфні модифікації – β -SiC та α -SiC.

β -SiC є кубічною модифікацією типу сфалериту, α -SiC – гексагональною. Модифікації карбіду силіцію відрізняються термодинамічною стабільністю. Утворення певної модифікації пов'язано з наявністю певної ступені напруженості в системі. Ця напруженість виникає через присутність домішок, адсорбованих поверхнею кристалів, що росте; ступеню перенасичення середовища під час кристалізації; термічними напруженнями під час росту кристалів за високих температур.

До температури 2100 °C стабільнішою є кубічна форма карбіду силіцію. За температури вище 2093 °C кубічний β -SiC переходить в α -SiC з гексагональною структурою. На початку цей процес іде помалу, але за температури 2400 °C він швидко проходить до кінця. Домішки 0,2 % Al стабілізують високотемпературні модифікації карбіду силіцію.

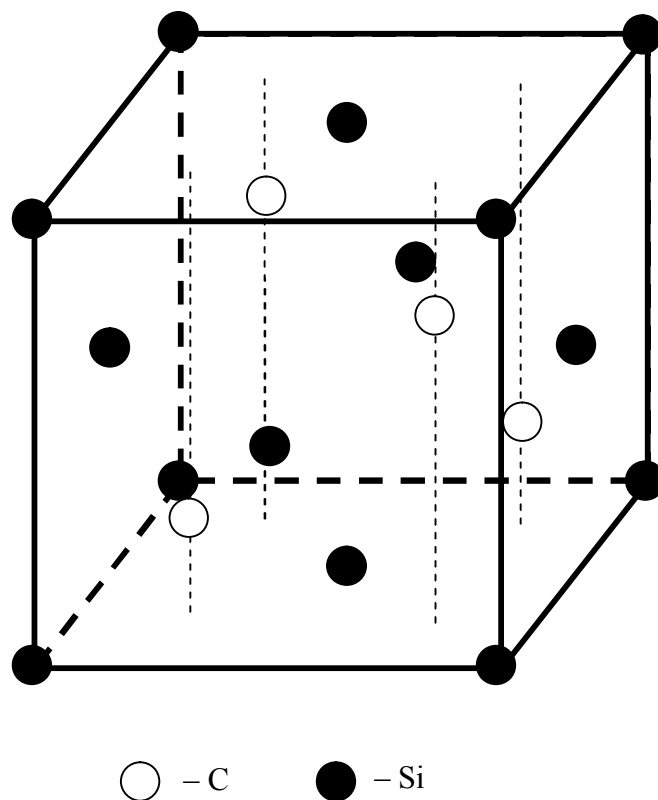


Рис. 37. Елементарна комірка β -SiC

Гексагональний карбід силіцію з просторовою групою $P6_3/mc$ має велику кількість політипів. Політипи – це структури, які побудовані з однакових шарів з різною послідовністю їх чергування. Параметри ґратки в політипах в площині шару незмінні, а в напрямку, перпендикулярному шарам, відрізняються, але завжди кратні відстані між найближчими шарами.

Найбільш розповсюдженою є упаковка карбиду силіцію із шести шарів $\dots B \ ABCACB \ ABCACB \ ABCACB \ A \dots$ (рис. 38). Параметр такої ґратки: $a = b = 3,078 \text{ \AA}$, $c = 2,518 \text{ \AA}$. Окрім упаковки з шести шарів, зустрічаються політипні модифікації, в яких ті ж самі шари мають інше пакування, в результаті чого параметри комірки a і b лишаються незмінними, а параметр c набуває значень nc , де n – період ідентичності чергування шарів у структурі. Відомі політипи, в яких $n = 4, 6, 15, 21, 33, 51$ і далі до $n = 192, 270, 400, 594$ і

навіть 1200, тобто з різноманітним чергуванням шарів та з гігантськими елементарними комірками, де $c = 1500 \text{ \AA}$ для політипу 594R.

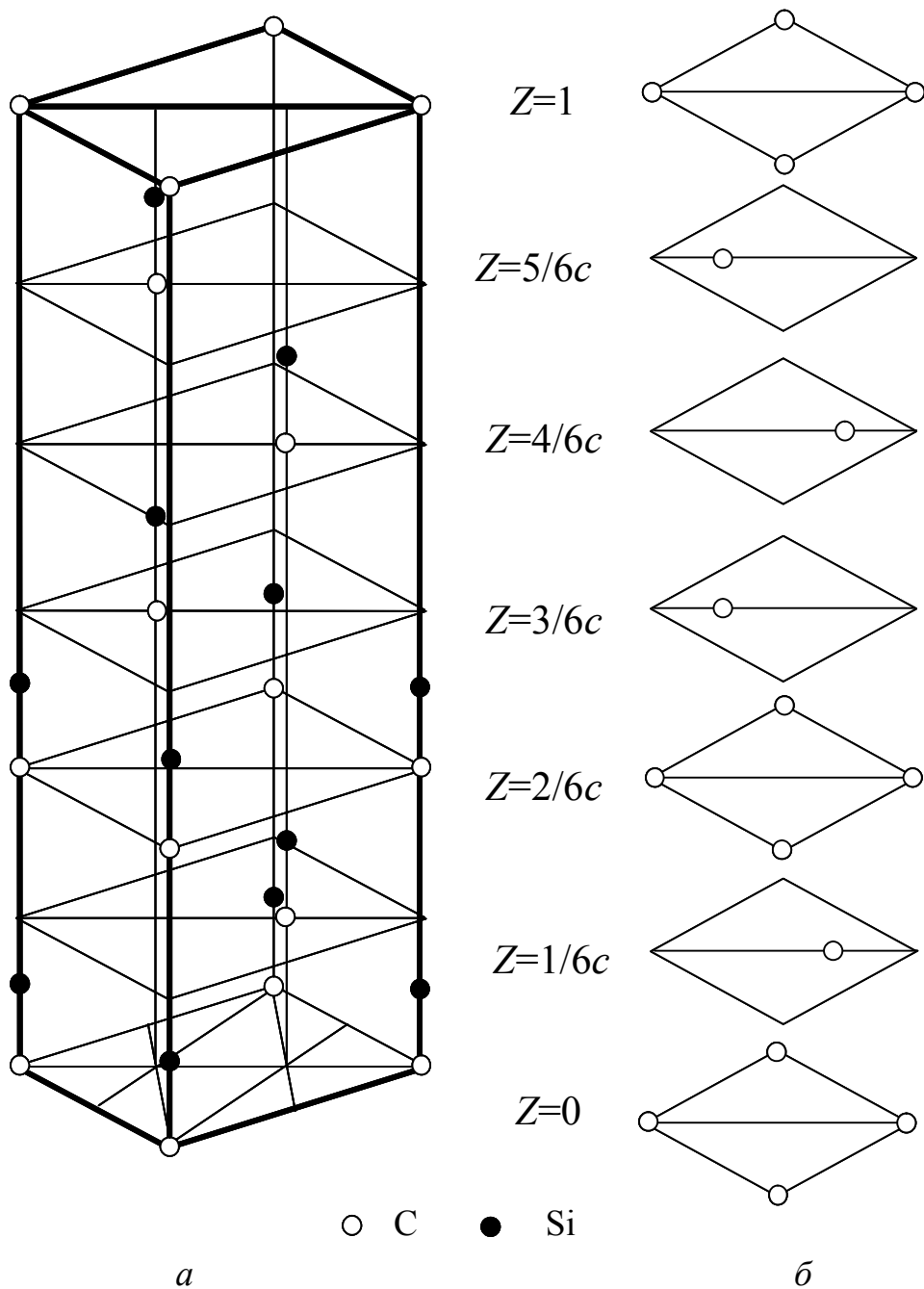


Рис. 38. Елементарна комірка структури гексагонального карбіда силіцію (а) і схема пошарового положення іонів карбону в ній: чергування плоских сіток (0001) (б)

Політипи характеризують цифрою, яка вказує на кількість шарів в елементарній комірці, і літерою, що визначає тип ґратки: nH означає структуру з періодом повторюваності шарів n вздовж осі OZ і примітивною гексагональною коміркою; nR – структура з періодом повторюваності шарів n вздовж осі OZ і примітивною ромбоєдричною коміркою.

Найбільш розповсюдженими політипами карбіду силіцію є політипи $6H$, $4H$, а також політип $15H$ (... B $ABCBACABABACBACB$ $ABCBACABABACBACB$ A ...). Усього для карбіду силіцію знайдено понад 50 політипних модифікацій.

Карбід силіцію – напівпровідник з електроопором, який займає проміжне положення між електроопорами металевих провідників і ізоляторів.

Утворення на поверхні карбіду силіцію іонної плівки з оксиду SiO обумовлює його випрямляючу дію, а також від’ємний температурний коефіцієнт опору та фотострум.

Хімічна стійкість карбіду силіцію дуже висока. Він розкладається лише сумішшю азотної й плавикової кислот, а також фосфорною кислотою. Проте, карбід силіцію легко розкладається розплавленими лугами з утворенням силікатів.

Карбід силіцію широко застосовують як жароміцний матеріал. З нього виготовляють цеглу і плити для футеровки, нагрівачі електроопору для високотемпературних печей. Порошок карбіду силіцію використовують як абразивний матеріал, а монокристали – для виробництва детекторів.

З карбіду силіцію виготовляють малогабаритні нелінійні опори, а також ігнітронні підпалювачі з підвищеною механічної міцністю.

Карбід силіцію застосовують як кислотостійкий матеріал у хімічній промисловості і в лабораторній практиці.

6.6. Силіцид бору

Вперше отримати фази SiB_3 та SiB_6 вдалося Муассану і Штоку у 1900 році сплавленням силіцію та бору. У системі бор – силіцій було знайдено такі сполуки як $\text{Si}_2\text{B}(\beta)$, SiB_3 , SiB_4 , SiB_6 та SiB_n ($n=10-14$). Натепер надійно встановленими вважаються фази SiB_4 та SiB_6 .

SiB_4 має *ромбоєдричну ґратку*, зі збільшенням вмісту бору в якій параметри збільшуються – $a = 7,132-7,203 \text{ \AA}$, $c = 4,026-4,089 \text{ \AA}$.

SiB_6 має *кубічну ґратку із просторовою групою $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$* , як у гексаборидів лужно- та рідкісноземельних металів. Параметр ґратки із вмістом бору у цій сполуці зменшується – $a = 4,1333-4,1292 \text{ \AA}$. Густина цієї сполуки менша за густину силіцію та бору ($\gamma_{\text{рентг}}=2,18$, $\gamma_{\text{пiкн}}= 2,15 \text{ кг/см}^3$).

Густина утвореного твердого розчину $\text{Si} - \text{B}$ збільшується, а період ґратки зменшується зі збільшенням концентрації бору, тобто розчинення бору в силіції викликає стиснення ґратки. Якби утворювався твердий розчин заміщення бору у силіції, то повинна була б зменшуватись густина розчину, чого не спостерігається. То вочевидь, розчинення бору пов'язане не із заміщенням атомів силіцію, а із заповненням дефектів ґратки.

Додавання до силіцію від 0,01 до 1,0 % бору викликає дірчасту провідність. Максимальна рухомість носіїв струму досягається за концентрацій бору в силіції від 0,0005 до 0,001 %, що пояснюється “виправленням” ґратки силіцію малими домішками бору. Кожний атом бору у твердому розчині віддає один електрон в зону провідності, лишаючи після себе одну “дірку”.

Напівпровідникові властивості твердого розчину бору в силіції знайшли застосування при створенні сонячних батарей, фотоелементів, які використовуються для перетворення сонячної енергії в електричну. Сонячна батарея складається із серії тонких пластинок чистого кремнію, кожна з яких трохи довша та вужча за лезо безпечної бритви. На пластинки наноситься

найтонший шар бору (1-10 мкм). Шар, який виникає на місці контакту має односторонню провідність (*p-n*-переходу). У разі опромінення такого елемента фотонами (сонячне світло, рентгенівські промені, світло електричної лампи) у місці контакту відбувається перехід електронів, і в зовнішньому ланцюгу фотоелемента можна отримати струм.

Хімічно силіциди бору досить стійкі. Окиснення киснем повітря відбувається важко і тільки за порівняно високих температур. Тому силіциди бору використовують у складі жаростійких та жароміцних металокерамічних сплавів – керметів. Як вогнетривкий матеріал на основі силіцидів бору може використовуватись до температур 1550 °С.

Високий вміст бору в сполуках SiB_4 і SiB_6 дозволяє використовувати їх як матеріали ядерної енергетики для виготовлення регулюючих стрижнів та захисних пристроїв в ядерних реакторах.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте структурні типи та основні властивості нітриду бору.
2. Охарактеризуйте структурні типи та основні властивості нітриду алюмінію.
3. Охарактеризуйте структурні типи та основні властивості карбіду бору.
4. Охарактеризуйте структурні типи та основні властивості нітриду кремнію.
5. Охарактеризуйте структурні типи та основні властивості карбіду кремнію.
6. Охарактеризуйте структурні типи та основні властивості бориду кремнію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Самсонов Г. В. Конфигурационная модель вещества / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – К. : Наукова думка, 1971. – 228 с.
2. Книффер Р. Твердые материалы / Р. Книффер, Ф. Бенезовский ; под ред. д-ра. техн. наук В. И. Третьякова ; пер. с нем. Г. С. Чериковера, Е. И. Ечеистойой. – М. : Metallurgiya, 1969. – 384 с.
3. Кузьма Ю. Б. Кристаллохимия боридов / Ю. Б. Кузьма. – Львов: Вища школа, 1983. – 164 с.
4. Кузьма Ю. Б. Двойные и тройные системы, содержащие бор : справочник / Ю. Б. Кузьма, Н. Ф. Чабан. – М. : Metallurgiya, 1990. – 320 с.
5. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Барницкая [и др.]. – М. : Metallurgiya, 1985. – 224 с.
6. Самсонов Г. В. Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов, Т. Ш. Упадхья, В. С. Нешпор. – К. : Наукова думка, 1974. – 440 с.
7. Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды / Г. В. Самсонов. – К. : Наукова думка, 1969. – 377 с.
8. Самсонов Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – М. : Атомиздат, 1975. – 376 с.
9. Самсонов Г. В. Состояние, перспективы развития исследований и использование в технике боридов и силицидов / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Т. И. Серебрякова // Тугоплавкие бориды и силициды. – К. : Наукова думка, 1977. – С. 5-24.
10. Самсонов Г. В. Классификация боридов / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова // Высокотемпературные бориды и силициды. – К. : Наукова думка, 1978. – С. 5-14.

11. Самсонов Г. В. Классификация силицидов / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина // Высокотемпературные бориды и силициды. – К. : Наукова думка, 1978. – С. 14-23.
12. Самсонов Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. – М. : Металлургия, 1979. – 272 с.
13. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / под ред. Косолаповой Т. Я. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.