

不同形貌 TaC_x 晶须的制备及生长机理

Preparation and Growth Mechanism of Different

Morphological TaC_x Whiskers

陈拥军, 李建保, 魏强民, 翟华峰

(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室,

清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

CHEN Yong-jun, LI Jian-bao, WEI Qiang-min, ZHAI Hua-zhang

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of

Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 通过不同的原料体系在合适的工艺条件下成功制备出碳化钽晶须 (TaC_x)。由 Ta₂O₅-NaCl-C-Ni 和 Ta₂O₅-NaF-C-C₁₂H₂₂O₁₁ (蔗糖) 体系制备的晶须呈平直的纤维形态, 其生长机理为气-液-固 (VLS) 机制。由 Ta₂O₅-KCl-C-Ni 体系制备的晶须一部分通过 VLS 机理生长, 而另一部分则通过 LS 机理生长, 前者呈四方柱状, 后者呈具有锥状柱体和之字形端部的特殊形貌。所有的原料体系均是在相近的工艺条件下进行, 即反应温度 1150~1350℃, 氮气气氛保护。本工作对晶须的化学成分、形貌、晶体结构和生长机理进行了较详细的研究。

关键词: TaC_x晶须; 形貌; 生长机理

中图分类号: TQ 174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 10-0015-04

Abstract: Tantalum carbide (TaC_x) whiskers were successfully synthesized via different methods and different starting raw materials in the presence of Ni powder used for the catalysis of synthesis. In the Ta₂O₅-NaCl-C-Ni and Ta₂O₅-NaF-C-C₁₂H₂₂O₁₁ (sucrose) systems the whiskers grew via a vapor-liquid-solid (VLS) mechanism and exhibit a fairly straight fiber morphology. In the Ta₂O₅-KCl-C-Ni system, some whiskers grew via a VLS mechanism and others via a LS mechanism. Some whiskers grew with a zigzag shape tip and conical shaped morphology. All whiskers were grown under similar reaction conditions at temperatures which range from 1150 to 1350℃ in a nitrogen ambient atmosphere. The compositions, morphology, crystal structure and growth mechanism were investigated in detail.

Key words: TaC_x whiskers; morphology; growth mechanism

过渡金属碳化物具有许多优良的性质, 如高熔点、高硬度等, 这使得它们在切削工具和研磨材料方面得到了广泛的应用。然而, 近年来研究者们更多地目光投向电子材料领域, 因为这些碳化物具有优异的电子性能, 它们一般是非化学计量化合物, 即化学式呈 T_mC_x 形式, 其电导性随组成的变化而变化, 随温度的变化却较小。如有报道说, NbC_{0.71}, NbC_{0.76} 和 NbC_{0.81} 的电阻在 25~1200℃^[1] 的范围几乎不变。于是人们期望通过调节化合物的化学组成来获得需要的电导性能, 而不需要考虑环境温度的变化。这种性能使得它们在大规模集成电路和超大规模集成电路中用作高温连接件时可以避免由于温度的升高而产生诱导原子扩散。碳化钽 (TaC) 无疑是一种杰出的过渡金属碳化物。它具有高硬度 (莫氏硬度 9~10)、高熔点 (~3880℃), 良好的电导性 (25℃ 时 42.1 Ω·cm)

cm)^[2], 较好的耐化学腐蚀和抗氧化性^[3], 这些使得它在高温领域有着诱人的应用前景。而制备合适形貌的 TaC 晶须可以满足微电子工业的需求。在过渡金属碳化物晶须中, TiC 晶须^[4~6] 和 NbC^[7,8] 晶须已经得到了较多的研究。然而研究 TaC 晶须的工作做得很少, 近年来仅发现一篇关于它的报道^[9]。而且, 缺乏形貌和生长机理的分析。本研究发现晶须随生长条件的变化呈不同的形貌, 而且机理也不一样。本工作对 TaC 晶须的合成路线、形貌、晶体结构和生长机理做了较详尽的讨论。

1 实验

采用 99.99% 分析纯 Ta₂O₅ 粉和过量的活性碳粉 (含质量分数为 21% 的挥发性组分) 作基本原料, 加入

不同的添加剂来制备晶须。在 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-NaCl-C-Ni}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-NaF-Ni-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (蔗糖) 体系中, NaCl 或 NaF 用作卤化源, 同时 NaF 和蔗糖有降低体系低共熔点的作用。在 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-KCl-C-Ni}$ 体系中, KCl 用作卤化源。所有体系中镍粉 (99.95% 纯度, 粒度为数百 nm ~ 几个 μm) 用作催化剂。不同配比的物料分别在玛瑙研钵中研磨 45min 后装入密封的石墨坩锅中, 然后置入石墨电阻炉中加热到 1150 ~ 1350 $^{\circ}\text{C}$, 在 0.1 MPa 氮气下保护, 升温速率约 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 在合成温度保温 3h。

采用 X 射线衍射 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 分析合成出来的晶须的化学组成、结构、晶格参数, 采用扫描电镜 (SEM, JSM-6301F) 分析了晶须的形貌, 化学组成则采用附在 SEM 上的 X 射线能谱分析仪 (EDS, Link ISIS-300) 进行分析。

2 结果与讨论

在合适的条件下, 三个体系均制备出了碳化钽晶须, 它们生长在原料的表面和石墨坩锅的内壁上, 呈闪亮的金黄色。然而, 当配比为 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-KCl-Ni}$ (NaCl) $\text{Ni}=1\text{ : }10\text{ : }0.5\text{ : }0.08$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaF-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sucrose) = 1 : 11 : 4 : 4, 合成温度

为 1250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 晶须具有较好的形貌和较高的产率。因此下面的讨论除非另有说明均是针对这些条件下制备的晶须。

2.1 XRD 分析

产物为晶须与颗粒共存, 不同原料体系的粉末 X 射线衍射结果示于图 1。从图 1 可见它们与 JCPDS 卡 (卡号 35-801) 符合得很好, 说明所得产物确实为较纯的面心立方 TaC 相。前面已提到, 过渡金属碳化物一般为非化学计量化合物, 碳化钽也不例外。为确定晶须的晶格常数 a 和 x 值 (C/Ta 比), XRD 测试以 0.25 $^{\circ}/\text{min}$ 的速率进行。经对晶面间距 d 值的最小二乘法拟合, 得到 a 值, 然后根据关系式^[10]计算出 x 值。表 1 示出了这两参数随合成温度的关系, 即随合成温度的提高, 两参数均呈上升趋势。这说明, 要想得到接近化学计量的碳化钽晶须, 提高合成温度是个有效手段。

2.2 不同形貌的晶须及生长机制

2.2.1 晶须形貌

图2为所得晶须的不同形貌图。图2a为由 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaCl-Ni}$ 体系制备的晶须。晶须光滑且平直,

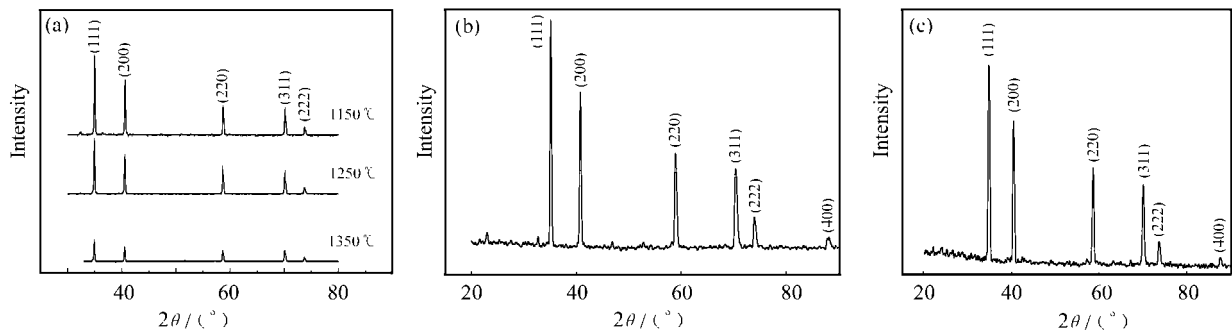


图 1 晶须 XRD 图 (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-KCl-Ni}$ 体系; (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaCl-Ni}$ 体系; (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-NaF-C-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 体系
Fig. 1 The powder XRD patterns of whiskers synthesized via (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-KCl-Ni}$ system at different temperature, (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaCl-Ni}$ system and (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaF-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sucrose) system respectively

呈柱状, 尖端有球状液滴。图 2b 是由 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-NaF-C-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 体系制备的晶须, 呈簇状生长。晶须非常平直光滑, 尖端有球状液滴。图 2c, d 为由 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-KCl-Ni}$ 体系生长的晶须。一部分晶须呈四方柱状 (图 2c), 其上具有均匀分布的条纹, 尖端有一多边形球。图 2d 示出了另一部分晶须为尖端呈之字形、柱体呈锥状的形态。由不同物料体系甚至同一体系生长的晶须具有不同的形貌, 说明了形貌和物料以及生长条件之间是有一定联系的。

2.2.2 生长机制分析

(1) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaCl-Ni}$ 体系

表 1 晶格参数 a 和 C/Ta 比 x 随合成温度的变化

Table 1 The variation of lattice parameters and values of x in TaC_x whiskers prepared via $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-NaCl-Ni}$ system at different synthesis temperature

| 合成温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 晶格参数/ nm | x |
|-----------------------------|-------------|-------|
| 1150 | 0.44425 | 0.907 |
| 1250 | 0.44463 | 0.935 |
| 1350 | 0.44474 | 0.943 |

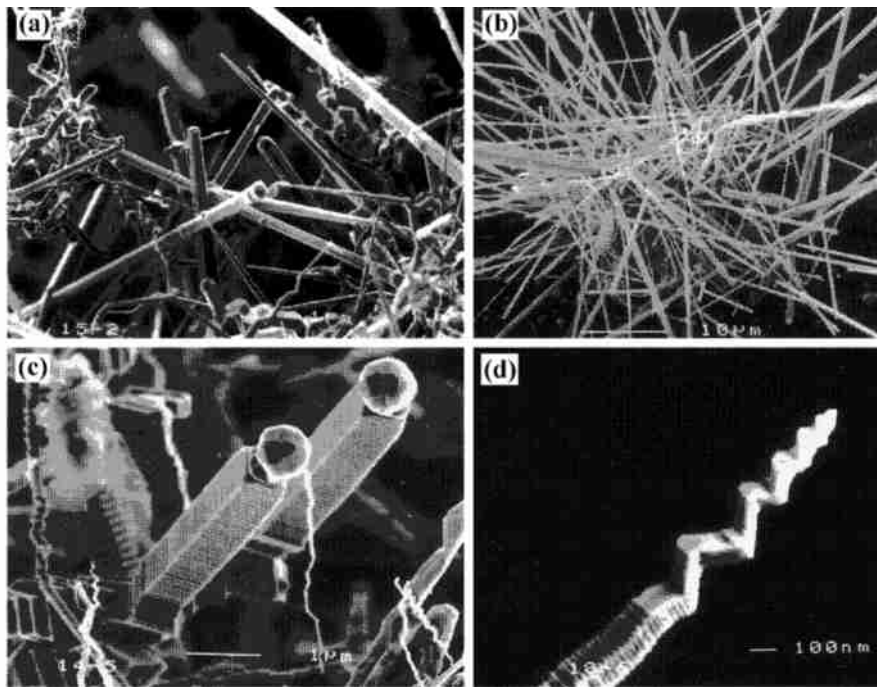


图2 通过不同原料体系制备的晶须 (a) Ta_2O_5 -C-NaCl-Ni 体系;

(b) Ta_2O_5 -NaF-C- $C_{12}H_{22}O_{11}$ 体系; (c) 和 (d) 为 Ta_2O_5 -C-KCl-Ni 体系

Fig. 2 Micrograph of whiskers synthesized via different materials systems (a) Ta_2O_5 -C-NaCl-Ni system;

(b) Ta_2O_5 -C-NaF- $C_{12}H_{22}O_{11}$ system; (c) and (d) Ta_2O_5 -C-KCl-Ni system

由此体系生长的晶须头部有球状液滴, 可认为是固-液-气 (VLS) 生长机制的证据^[11]。在这种机制中, 反应物高温转变成气体进入液相, 在液相中溶解并饱和, 于是晶须开始生长。这种模型被广泛用于解释晶须^[9, 12]和碳纳米管^[13]的生长。在晶须的生长中, 通常认为催化剂与 C 反应形成 Ni-C 合金 Ni_3C 相^[14, 15]。然而, 根据 Ni-C 二元相图, 低共熔点约为 1320 °C, 一般情况下这是高于反应温度的。由此可见, 液相是不能形成的。但是根据文献^[16]以及下面对液滴的 EDS 分析, 在晶须的生长过程中, 液滴确实曾经以液相存在, 且其成分主要为 Ni 元素。在生长碳纳米管时 (通常采用过渡金属作催化剂), 一般认为液相的形成是由于纳米尺寸效应^[17]所致。大量的纳米催化剂颗粒被碳管壁限制从而形成金属和石墨碳之间的界面。这个界面的界面能将对整个系统的总自由能起着至关重要的作用, 并导致熔化温度的降低。这种影响最终导致了系统液相结晶温度的降低。本实验中, 由于部分 Ni 粉及原料粉在经过研磨后的尺寸处于纳米级, 同样会产生纳米尺寸效应, 从而导致液相的形成。

(2) Ta_2O_5 -NaF-C- $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sucrose) 体系

这种体系的晶须同样在头部具有球状液滴。无疑是由 VLS 机制生长的。原料中蔗糖有降低体系低共熔点的作用, 在高温下将会碳化。同时, 没有添加金

属。因此此液滴的形成也可以归结于纳米尺寸效应。

(3) Ta_2O_5 -C-KCl-Ni 体系

图 3 为由 Ta_2O_5 -C-KCl-Ni 体系制备的四方柱状晶须的 EDS 分析图。

对图 3a EDS 的分析说明 Ta 是四方柱状晶须中的主要组成元素。事实上, 晶须中 C 元素也应该存在, 只是因为其质量轻而不能被仪器探测出。从这个意义上也证实 TaC_x 是晶须的主要相。另一方面, 图 3b 证实了球状液滴中 Ni 是主要组成元素, 这也说明了 Ni 粉在晶须的生长中起着重要的作用。与上面类似, 这些晶须也是通过 VLS 机制生长。Fe 和 O 元素的存在则可能是由于混料时带进的杂质。

图 2d 代表了由同一体系制备的具有四方锥状柱体、之字形头部的特殊形貌的晶须。为研究其形貌与生长条件的关系, 我们做了如下实验: (a) 分别添加 KCl 和 NaCl 作为卤源; (b) 添加 KCl, 但其添加量变化; (c) 添加 NaCl, 但反应温度变化。然后得到了如下结果: (a) 添加 KCl 比添加 NaCl 时得到的晶须弯曲; (b) 添加 KCl 越多, 晶须越弯曲; (c) 反应温度越高, 晶须越弯曲。

经分析, 我们认为高温下形成的液相的粘度的变化导致了之字形头部形态的形成。在生长开始阶段, 液相的粘度较小, 生长原料 (原子和分子) 的输运较

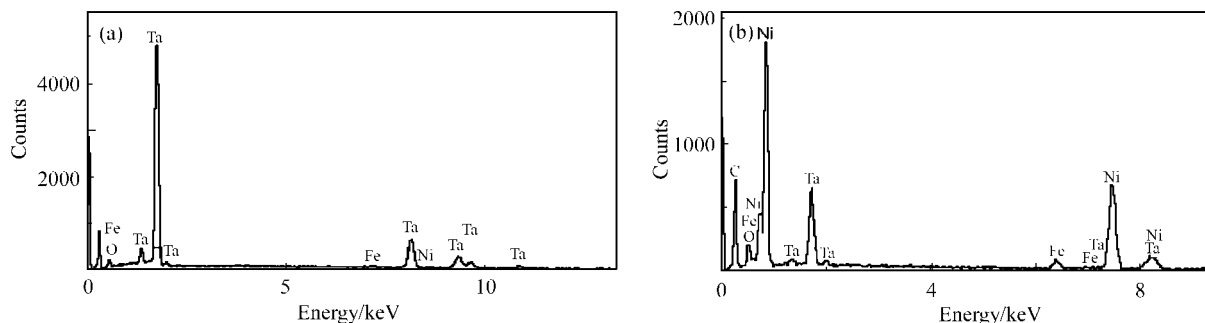


图3 由 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-KCl-Ni}$ 体系制备的四方柱状晶须的EDS分析图 (a) 柱体; (b) 头部球状液滴

Fig. 3 The EDS of the rectangular pillar shape whisker via $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-C-KCl-Ni}$ system

(a) Ta is the principal element in the whisker; (b) Ni is the principal element in the spherical droplet

快,使得晶须的生长在动力学上是不稳定的。接着,较大量结晶开始后,其周围液相的粘度变大,生长变得较为稳定。另外,反应温度等条件的波动也会对生长有影响。 KCl 和 NaCl 的加入会使熔体的粘度变小,而且, KCl 熔体的粘度比 NaCl 熔体的粘度要小(在高温下,它们都将熔化),这就可以解释为什么加入 KCl 制备的晶须更弯曲。同理,添加 KCl 的量对粘度的影响类似,量越多,得到的晶须越弯曲。反应温度与粘度的关系大致符合波尔兹曼分布定律,即温度越高,熔体粘度越低,从而晶须越弯曲。根据上面的分析认为,此类晶须不是通过VLS机制形成,因为不能见到球状液滴。从图片看来,之字形头部先形成,锥形部分后形成,也就是说,在生长的开始阶段,因为熔体粘度较小,生长出来弯曲不稳定的之字形部分,然后,生长稳定的锥形部分。这样一来,晶须的直接生长过程不涉及气相,仅涉及液相和固相,生长机制为LS机制。当然,反应原料最开始是在高温下以气相运输到液相中的。

3 结论

在合适的工艺条件下,由不同的原料体系制备出具有不同形貌的 TaC_x 晶须。晶须大致可以分为四类。由 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-NaCl-C-Ni}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-NaF-C-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 体系制得的晶须,具有较直的纤维形貌,它们是通过VLS机制生长的。由 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-KCl-C-Ni}$ 体系制得的晶须,呈两种形态。一种是四方柱状的顶端具有球状液滴的晶须,通过VLS机制生长;另一种是头部呈之字形弯曲柱体呈锥状的晶须,通过LS机制生长,经分析认为液相的粘度变化是造成晶须形貌变化的主要原因。另外,对晶格常数 a , TaC_x 的 x 值 C/Ta 比作了分析,发现这两参数均随着合成温度的升高而增大。在实验温度 $1150 \sim 1350$ 范围, x 值为 $0.907 \sim$

0.943 ,说明合成的 TaC_x 晶须近似为化学计量化合物。

参考文献

- [1] WILLIAMS W S. Transition metal carbides, nitrides and borides for electronic applications [J]. JOM, 1997, 3: 38-42.
- [2] 郭青蔚等. 钽化合物 (化工百科全书) [M]. 北京: 化工出版社, 1997.
- [3] AHLEN N, JOHNSON M, NYGREN M. Thermochimica Acta, 1999, 336: 111.
- [4] YUAN Yongwen, PAN Jingsheng. J Crystal Growth, 1998, 193: 585.
- [5] Takeshi Hashishin, Hiroshi Yaana, Takeo Kanawa and Yasunari Kaneko. J Ceram Soc Japan Int Edition, 1997, 105: 537.
- [6] AHLEN N, JOHNSON M, NYGREN M. J Am Ceram Soc 1996, 79 (11): 2803.
- [7] LI Jianbao, XU Guiying, SUN Ellen Y, HUANG Yong, BECHER Paul F. J Am Ceram Soc, 1998, 81 (6): 1689.
- [8] XU Guiying, LI Jianbao Li, HUANG Yong, XIE Zhipeng. J Crystal Growth, 1999, 200: 143.
- [9] JOHNSON M, NYGREN M. J Mater Res, 1997, 12(9): 2419.
- [10] STORMS E K. The Refractory Carbides, Academic Press, New York and London, 1967.
- [11] WANER R S, ELLIS W C. Appl Phys Lett, 1964, 4: 89.
- [12] MILEWSKI, J V, GAC F D, et al. J Mater Sci, 1985, 20: 1160.
- [13] KUKOVITSKY E F, LVOV S G, SAINOV N A. Mol Mat, 1998, 10: 165.
- [14] MOTOJIMA S, ASAKURA S, KASEMURA T, TAKEUCHI S, and IWANAGA H. Carbon, 1996, 34 (3): 289.
- [15] CHEN Xiuqin, MOTOJIMA Seiji. Carbon, 1999, 37: 1817.
- [16] BENISSADA AISSANI F, GADELLE P. Carbon, 1993, 31: 21.
- [17] NAVASCUES G, TARAZONA P. Mol Phys, 1987, 62: 497.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59972104)

收稿日期: 2001-03-09

作者简介: 陈拥军 (1970-), 男, 清华大学材料科学与工程系博士生, 现从事微晶及纳米纤维材料的研究。联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084)。