

Письма в редакцию

УДК 661.657:661.636

**В. А. Муханов, П. С. Соколов, Я. Ле Гюдек,
В. Л. Соложенко*** (г. Париж)

*e-mail: vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез фосфида бора

Предложен новый метод получения субмикронных порошков фосфида бора путем самораспространяющейся высокотемпературной реакции между фосфатом бора и магнием в присутствии инертного разбавителя – хлорида натрия. Спеканием этих порошков при 7,7 ГПа и 2600 К получены компактные поликристаллические образцы фосфида бора с микротвердостью $H_V = 28(2)$ ГПа.

Ключевые слова: фосфид бора, синтез, высокая температура, высокое давление, твердость.

Фосфид бора (BP) является широкозонным полупроводниковым соединением $A^{III}B^V$ с алмазоподобной структурой [1], отличающимся высокой термической и химической стабильностью (до 1500 К на воздухе [2]), а также высокой твердостью ($H_V \approx 30$ ГПа [3, 4]). Основным препятствием для широкого применения BP является отсутствие сравнительно простых и малозатратных методик его синтеза.

Фосфид бора может быть получен либо прямым взаимодействием элементов [1, 2], либо реакцией между галогенидами бора и фосфора в присутствии натрия [5, 6], а монокристаллы BP могут быть выращены путем кристаллизации из раствора в расплаве [7, 8] или газотранспортными реакциями в двухзонных печах [1, 9]. К недостаткам этих методов относятся использование токсичных и агрессивных реагентов, довольно сложная техническая реализация, высокая трудоемкость и большие временные затраты. В настоящей работе предложен новый простой и быстрый метод получения субмикронных порошков BP с использованием доступных и дешевых реагентов.

В основу метода была положена не описанная ранее реакция восстановления фосфата бора магнием



и изучена возможность ее протекания в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве реагентов использовали

аморфный фосфат бора (BPO_4), полученный по методике [10], и металлический магний ($> 99,5\%$, $315/200$ мкм). Порошки BPO_4 и Mg смешивали в мольном соотношении 1:4,1 (небольшой избыток магния) и прессовали в стальной пресс-форме при усилии, соответствующем давлению 0,6 ГПа, в таблетки диаметром 40 и высотой ~ 20 мм (экспериментальная плотность $1,5\text{--}1,6$ г/см³). Для проведения реакции таблетку помещали на подложку из прессованного MgO, нагревали центр ее верхней поверхности острым пламенем газовой горелки до ~ 1000 К, инициируя процесс СВС, и накрывали алундовым тиглем во избежание окисления магния кислородом воздуха. При протекании реакции (1) происходит выделение большого количества тепла, и фронт реакции движется со средней скоростью ~ 2 мм/с в вертикальном и ~ 1 мм/с в радиальном направлениях, при этом общее время горения таблетки составляет 20–30 с. После охлаждения спекшиеся продукты реакции дробили, обрабатывали дистиллированной водой, и полученный осадок кипятили 1 ч в избытке 5Н соляной кислоты, а затем многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 50 °С.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции проводили на дифрактометре Equinox 1000 Inel (излучение $\text{CoK}\alpha_1$, $\lambda = 1,789007$ Å), а изучение их морфологии – на растровом электронном микроскопе высокого разрешения Supra 40 VP Carl Zeiss. Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали He-Ne лазером (длина волны – 632,8 нм; диаметр пучка – ~ 10 мкм) и регистрировали с помощью микроспектрометра Horiba Jobin Yvon HR800.

Отмытые продукты реакции (1) представляли собой фосфид бора BP с примесью (до 30 %) субфосфида бора B_{12}P_2 . Наличие последнего обусловлено высокой (> 1500 К) температурой горения реакционной смеси, приводящей к частичному разложению образующегося BP [1, 2]. С целью снижения температуры во фронте реакции был использован химически инертный разбавитель – хлорид натрия ($T_{\text{пл}} = 1074$ К). Добавление NaCl в исходную реакционную смесь сопровождалось снижением интенсивности дифракционных линий B_{12}P_2 в продуктах реакции, и при содержании 50 % (по массе) NaCl наблюдали образование практически однофазного ($> 98\%$) фосфида бора (рис. 1, а) с параметром решетки $a = 4,5356(9)$ Å, близким к литературному значению $4,537$ Å [11], и средним размером частиц $100\text{--}200$ нм (рис. 2, а).

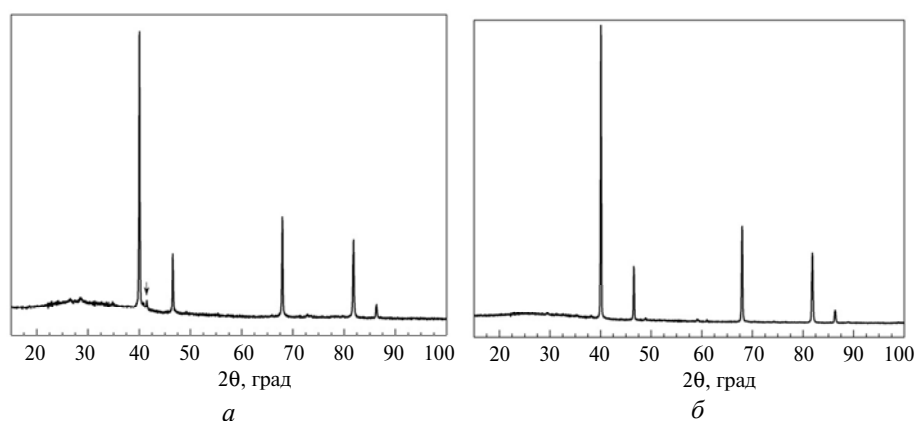


Рис. 1. Дифрактограммы отмытого образца фосфида бора, полученного методом СВС, (а) и того же образца после термобарической обработки при 7,7 ГПа и 2600 К (б); стрелкой указано положение дифракционных линий 104 и 021 B_{12}P_2 .

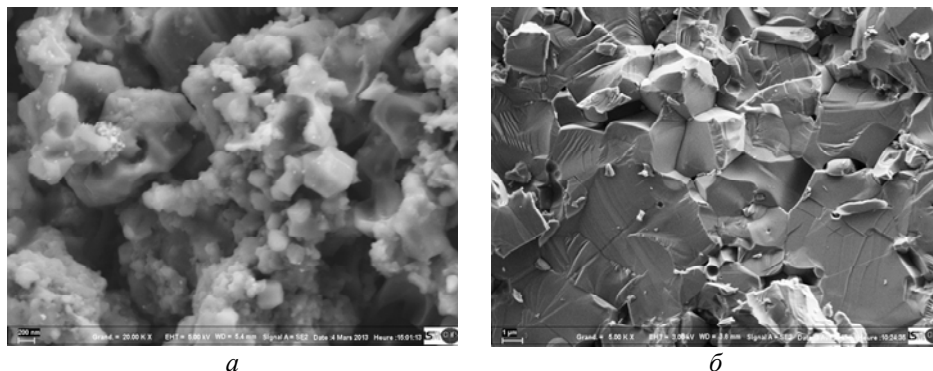


Рис. 2. Микрофотографии отмытого образца фосфида бора, полученного методом СВС, (а) и того же образца после термобарической обработки при 7,7 ГПа и 2600 К (б).

В спектрах КР отмытых образцов (рис. 3, а) присутствуют две линии: интенсивная асимметричная при 828 см^{-1} и слабая широкая при $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, соответствующие ВР [12]. В некоторых спектрах также наблюдали весьма слабую линию при 476 см^{-1} , являющуюся самой интенсивной полосой V_{12}P_2 [13].

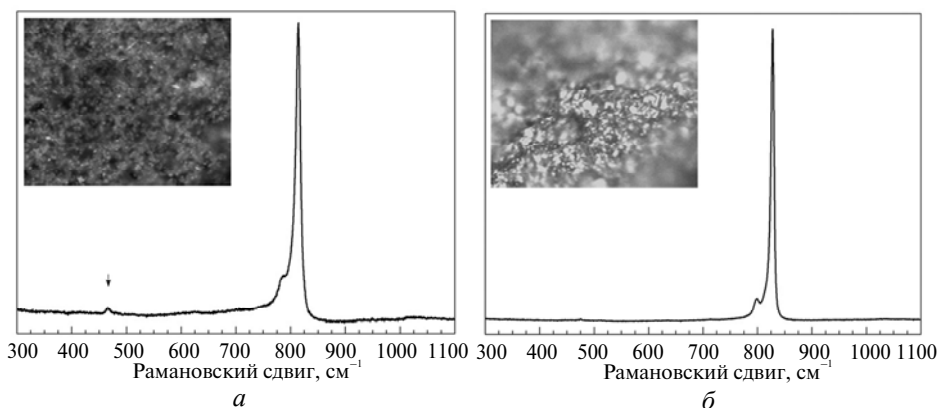


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния отмытого образца фосфида бора, полученного методом СВС, (а) и того же образца после термобарической обработки при 7,7 ГПа и 2600 К (б); стрелкой указано положение (478 см^{-1}) наиболее интенсивной линии V_{12}P_2 ; на вставках приведены оптические изображения поверхности образцов ($\times 100$).

Выход ВР составляет $\sim 35\%$ от теоретического по реакции (1), что обусловлено протеканием ряда побочных реакций (образование фосфида магния, оксидов бора и фосфора и др.), однако относительно невысокий выход целевого продукта компенсируется простотой метода и доступностью используемых реагентов. При более высоком ($> 50\%$ (по массе)) содержании NaCl происходит неполное сгорание реакционной смеси, что приводит к уменьшению выхода ВР.

Термобарическую обработку отмытых порошков однофазного фосфида бора проводили при 7,7 ГПа и 2600 К в течение 3 мин в высокотемпературной ячейке аппарата высокого давления типа “тороид”. Экспериментальные детали описаны в [14]. Полученные образцы представляли собой плотный однофазный беспористый поликристаллический фосфид бора с параметром решетки $a = 4,5349(9) \text{ \AA}$ (см. рис. 1, б) и размерами зерен 5–10 мкм (см. рис. 2, б). На спектрах КР полученного материала (см. рис. 3, б) наблюдаются

только характеристические линии 800 и 828 см^{-1} фосфида бора, что является дополнительным подтверждением фазовой чистоты и однородности полученных образцов. Твердость по Виккерсу (H_V) измеряли с помощью микротвердомера Duramin-20 (Struers) при нагрузке 10 Н и времени индентирования 10 с . Согласно полученным данным, поликристаллический фосфид бора имеет твердость $28(2)$ ГПа, что практически совпадает с твердостью монокристаллов BP [3].

Авторы благодарят Овиди Бринзу (Ovidiu Brinza) за электронно-микроскопическое исследование и Тьерри Шаво (Thierry Chauveau) за помощь в проведении рентгенофазового анализа, а также выражают признательность Agence Nationale de la Recherche (Франция) за финансовую поддержку (грант ANR-2011-BS08-018).

Запропоновано новий метод одержання порошків фосфіду бору шляхом саморозповсюджуючої високотемпературної реакції між фосфатом бору і магнієм в присутності інертного розріджувача – хлориду натрію. Спінанням цих порошків при $7,7\text{ ГПа}$ і 2600 К одержано компактні полікристалічні зразки фосфіду бору з мікротвердістю $H_V = 28(2)$ ГПа.

Ключові слова: фосфід бору, синтез, висока температура, високий тиск, твердість.

A new method of producing boron phosphide (BP) submicron powders by self-propagating high-temperature reaction between boron phosphate and magnesium in the presence of an inert diluent (sodium chloride) has been proposed. Bulk polycrystalline BP with microhardness of $H_V = 28(2)$ GPa has been prepared by sintering the above powders at 7.7 GPa and 2600 K .

Keywords: boron phosphide, synthesis, high temperature, high pressure, hardness.

1. Kumashiro Y. Boron phosphide // Electric refractory materials. – New York: CRC Press, 2000. – С. 557–588.
2. Perri J. A., LaPlaca S., Post B. New group III–group V compounds: BP and BAs // Acta Crystallogr. – 1958. – **11**. – P. 310.
3. Madelung O., Rössler U., Schulz M. Boron phosphide (BP): Debye temperature, melting point, hardness // The Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. – Vol. 41A1b: Group IV Elements, IV–IV and III–V Compounds. Part b – Electronic, Transport, Optical and Other Properties. – Springer, 2002. – P. 1–4.
4. Муханов В. А., Куракевич А. А., Соложенко В. Л. Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 6. – С. 10–23.
5. Gu Y., Chen L., Qian Y., Zhang W. Synthesis of nanocrystalline BP via benzene-thermal co-reduction of PCl_3 and BBr_3 // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2003. – **76**. – P. 1469–1470.
6. Feng X., Shi L.-Y., Hang J.-Z. et al. Low temperature synthesis of boron phosphide nanocrystals // Mater. Lett. – 2005. – **59**. – P. 865–867.
7. Chu T. L., Gill M., Smeltzer R. K. Growth of boron monophosphide crystals with the accelerated container rotation technique // J. Cryst. Growth. – 1976. – **33**. – P. 53–57.
8. Kumashiro Y., Yao T., Gonda S. Crystal growth of boron phosphide by high pressure flux method // Ibid. – 1984. – **70**. – P. 515–518.
9. Nwagwu U. Flux growth and characteristics of cubic boron phosphide // Thesis of Master of Science. – Manhattan: Kansas State University, 2013. – P. 87.
10. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie / Ed. von G. Brauer. – Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1975. – Vol. 2. – 811 p.
11. Peret J. L. Preparation and properties of the boron phosphides // J. Am. Ceram. Soc. – 1964. – **47**. – P. 44–46.
12. Brafman O., Lengyel G., Mitra S. S. et al. Raman spectra of AlN, cubic BN and BP // Solid State Comm. – 1968. – **6**. – P. 523–526.

13. *Shelnutt J. A., Morosin B., Emin. D. et al.* Raman spectroscopy of boron carbides and related boron-containing materials // AIP Conf. Proc. – 1986. – **140**. – P. 312–324.
14. *Муханов В. А., Соколов П. С., Соложенко В. Л.* О плавлении карбида бора В₄С под давлением // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 3. – С. 86–89.

LSPM–CNRS, Université Paris Nord
IMPMS, Université P&M Curie

Поступило 01.10.2013