

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 548.3:529.2:533.951

А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ТУРБОСТРАТНЫЙ НИТРИД БОРА: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Ключевые слова: графитоподобный нитрид бора, дефекты упаковки, турбостратная структура, фазовые превращения, сфалеритная модификация

Рассмотрены кристаллографические закономерности образования различных дефектов упаковки в графитоподобном нитриде бора, а также структурные особенности нанодисперсных порошков турбостратного BN и его превращений в плотные модификации при высоком давлении.

Введение

Турбостратный нитрид бора (BN_t), получаемый в виде порошков или пластин (пиролитический BN_t), нашел достаточно широкое применение благодаря таким своим свойствам, как тугоплавкость, высокое электросопротивление и др. [1, 2], а также как сырье для синтеза алмазоподобной модификации – сфалеритного BN [2]. Ряд свойств BN_t определяется его структурой, основная особенность которой заключается в полной одномерной разупорядоченности базисных слоев (001). Фактически «кристаллит» BN_t содержит только одну систему плоскостей (001), а другие кристаллические плоскости отсутствуют. Это связано с тем, что все плоскости (001) в турбостратной структуре произвольно повернуты (или сдвинуты) относительно друг друга [3, 4]. В связи с этим следует заметить, что в литературе турбостратную структуру иногда ошибочно представляют как произвольную упаковку слоев типа $ABACBCBAAlBB1$, т. е. как чередование тонких политипных прослоек. Последняя упаковка тоже может быть одномерно разупорядоченной, однако в этом случае плоскости (001) смещены не произвольным образом, а строго на определенную величину: так, слой A переходит в положение Al (или слой B – в положение $B1$) поворотом на 60° относительно оси, про-

© А.В. КУРДЮМОВ,
В.Ф. БРИТУН, 2010

ходящей через центр гексагона и перпендикулярной плоскости (001), а переход слоя A в положение B или C происходит сдвигом на величину $R \pm 1/3 (210)$ (рис. 1).

Формально относительное смещение слоев описывают с помощью дефектов упаковки (ДУ). Если слои смещены в произвольные положения, образовавшиеся ДУ предложено называть турбостратными, а если в закономерные положения A , B или C – политипными [4]. Эти назва-

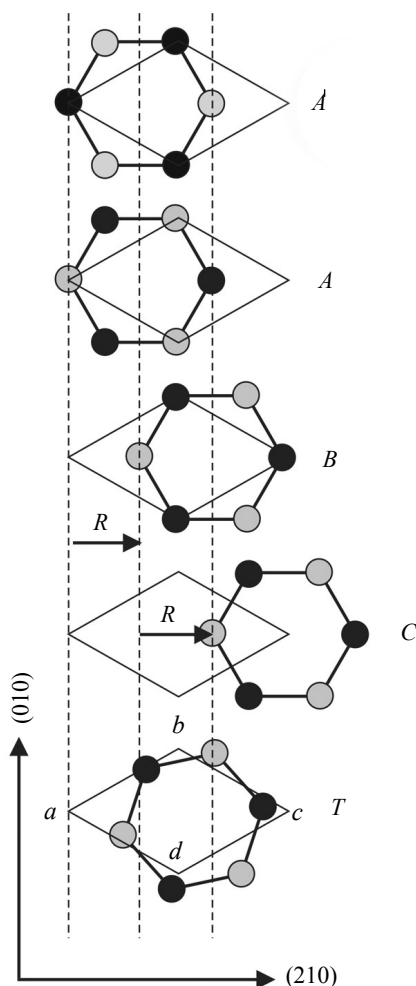


Рис. 1. Взаимное расположение атомов в слоях A , A' , B и C графитоподобных политипов BN (проекция на плоскость (001)); R – вектор смещения слоев при образовании политипного ДУ; T – произвольно смещенный слой в турбостратной структуре; ромб $abcd$ – двумерная элементарная ячейка слоя

ния связаны с тем, что при концентрации турбостратных ДУ $\gamma = 1$ структура становится турбостратной, а упорядоченное образование политипных ДУ вызывает перестройку одной политипной структуры в другую. Политипные и турбостратные ДУ оказывают различное влияние на дифракционную картину: первые из них приводят к дополнительному уширению линий с индексами hkl , $l \neq 0$, $h - k \neq 3n$ (101, 102...) на порошковых рентгенограммах, тогда как вторые уширяют все линии hkl , $l \neq 0$, включая линию 112. На измерении дополнительного уширения линии 112 основан предложенный в работах [4, 5] метод определения величины γ . Для характеристики реальной структуры графитоподобного нитрида бора BN_r вместо концентрации турбостратных ДУ γ используют также величину $P_3 = 1 - \gamma$, называемую степенью трехмерной упорядоченности графитоподобной структуры [5].

На рентгенограммах турбостратного BN ($\gamma = 1$, $P_3 = 0$) все линии hkl , $l \neq 0$, отсутствуют, а остальные линии размыты из-за малого размера кристаллитов. При этом линии hk (10, 11...) асимметричны и смещены в сторону больших углов, что обусловлено эффектом дифракции на двумерной структуре [6]. К турбостратным структурам достаточно близки по свойствам и особенностям дифракционных картин разупорядоченные структуры, для которых $\gamma > 0,7$ ($P_3 < 0,3$).

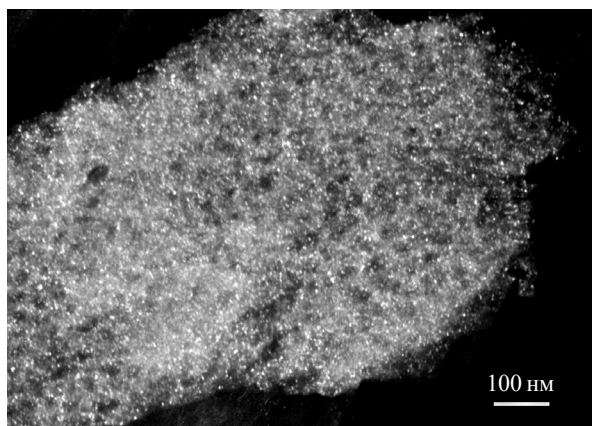
В настоящей работе рассмотрена структура разупорядоченного графитоподобного BN, описаны некоторые особенности его превращения в сфалеритную модификацию и проведено сравнение превращений в BN с превращениями турбостратных структур BCN и углерода.

Структурные особенности

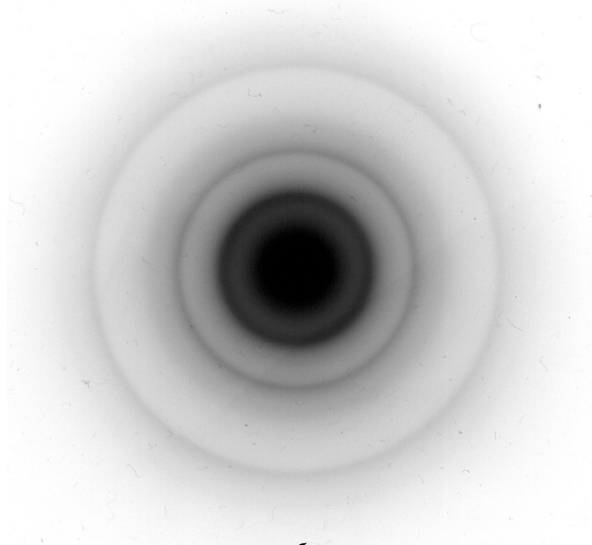
Наиболее детально мы исследовали структуру разупорядоченного графитоподобного BN, полученного методом карбамидного синтеза. Этот метод позволяет получить образцы BN_r с разной степенью трехмерной упорядоченности структуры, которая зависит от температурного режима синтеза и состава исходной шихты [7].

При этом был получен набор порошков с разной степенью разупорядочения (параметр P_3 изменялся от 0 до 0,8). Исследование структуры порошков было проведено методами рентгеновской дифракции (на дифрактометре HZG-4A) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM 100CX).

Структурное исследование более 40 образцов порошков показало, что степень трехмерной упорядоченности BN_r (P_3) закономерно свя-



a



b

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (*a*) и микроэлектронграмма (*b*) турбостратного BN карбамидного синтеза

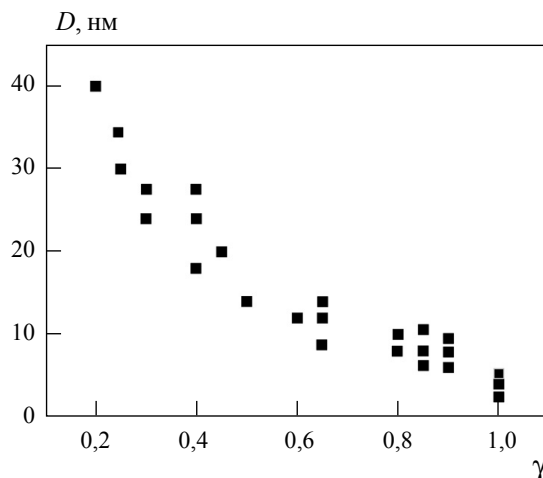


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов BN_r от концентрации турбостратных дефектов упаковки

зана с размерами кристаллитов (D). Как видно из рис. 2 и 3, размеры кристаллитов в турбостратном BN обычно не превышают 5 нм, т. е. турбостратный BN всегда нанокристаллитный. Рост кристаллитов всегда сопровождается и ростом степени порядка (переходом от турбостратного состояния к частично упорядоченному). Если при этом в турбостратном BN форма кристаллитов близка к равноосной, то при росте степени упорядоченности ($P_3 > 0,3$) их форма становится пластинчатой. Стоит отметить, что попытки получить высокоупорядоченный BN_r в нанокристаллическом состоянии путем размолла высокоупорядоченного BN заканчиваются неудачей, поскольку размол частиц BN_r всегда сопровождается разупорядочением упаковки.

Изменение степени трехмерной упорядоченности структуры BN_r влияет и на величину расстояния между плоскостями (001). Теория предсказывает увеличение межслоевого расстояния (d_{002}) при возрастании степени разупорядочения структуры из-за ослабления связей между плоскостями [8]. Связь величин d_{002} и γ выражается формулой [9]:

$$d_{002} (\text{Å}) = 3,338 + 0,103\gamma - 0,0906\gamma(1 - \gamma)$$

Экспериментальные измерения величины d_{002} на различных порошках показали, что ре-

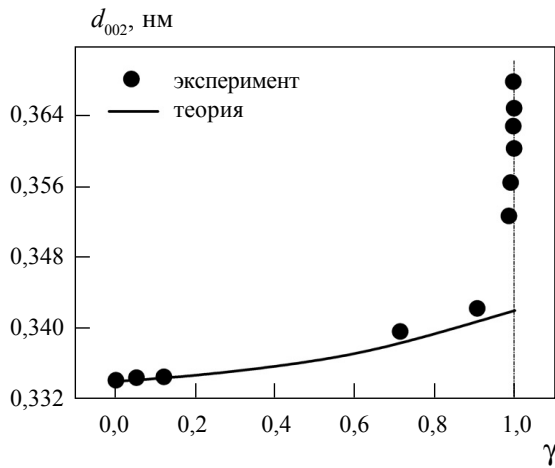


Рис. 4. Зависимость межслоевого расстояния в графитоподобном нитриде бора BN от концентрации турбостратных дефектов упаковки

альные значения межслоевого расстояния в частично упорядоченных структурах достаточно близки к теоретически рассчитанным, но при переходе к турбостратному BN наблюдается anomальное возрастание величины d_{002} . Эта зависимость показана на рис. 4, где наряду с экспериментальными данными приведена кривая, соответствующая теоретической зависимости.

Отметим, что anomальный рост параметра d_{002} зафиксирован в порошках карбамидного синтеза, а в пиролитическом турбостратном BN существенных отклонений от теоретической зависимости не наблюдалось. Результаты наших исследований позволяют предположить, что существуют две причины anomального возрастания d_{002} в порошках турбостратного BN карбамидного синтеза. Первая – высокое содержание примесей кислорода и углерода (до 10 вес.%) и вторая – искажение (искривление) плоскостей (001) в кристаллитах. В пиролитическом BN_r общее содержание примесей находится на уровне 0,1 вес.%, их роль незначительна, поэтому и отклонения от теоретической зависимости несущественны. Исследование взаимосвязи количества примесей и межслоевого расстояния d_{002} в порошках BN карбамидного синтеза показали, что эта связь неоднозначна (в ряде порошков с одинаковым количест-

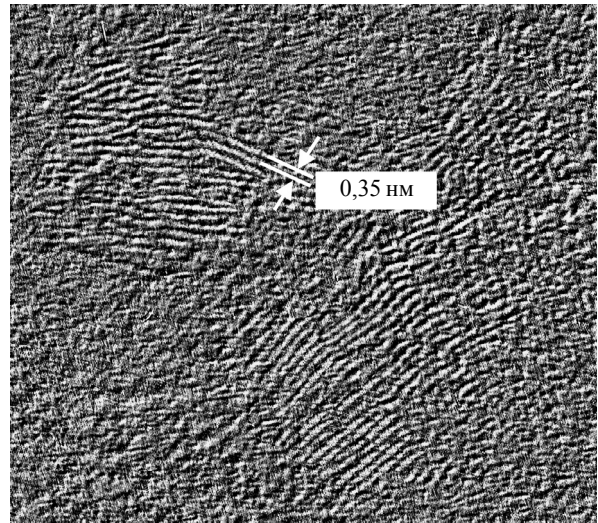


Рис. 5. Искажения базисных плоскостей в турбостратном BN (электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения)

вом примесей межслоевые расстояния существенно отличались) [10]. Такая неоднозначность обусловлена тем, что примеси могут находиться в BN_r в различных состояниях: основная часть примесей располагается на границах кристаллитов и не влияет на величину d_{002} , и только небольшая часть располагается в решетке и увеличивает межслоевое расстояние. При этом примесь в решетке скорее всего увеличивает d_{002} путем искажения (искривления) плоскостей (001), внедряясь в кристаллит неравномерно (локально). Искажения упаковки плоскостей наблюдаются на электронно-микроскопических изображениях BN_r, полученных в режиме высокого разрешения (рис. 5). На изображениях видно, что в кристаллитах (которые обозначены стрелками) существует много обрванных плоскостей, не проходящих через весь кристаллит, а также большое количество участков, на которых базисные плоскости изогнуты.

Фазовые превращения

Высокая дисперсность разупорядоченного BN_r способствует протеканию диффузионных процессов, в том числе диффузионного фазового превращению турбостратного BN в плотную

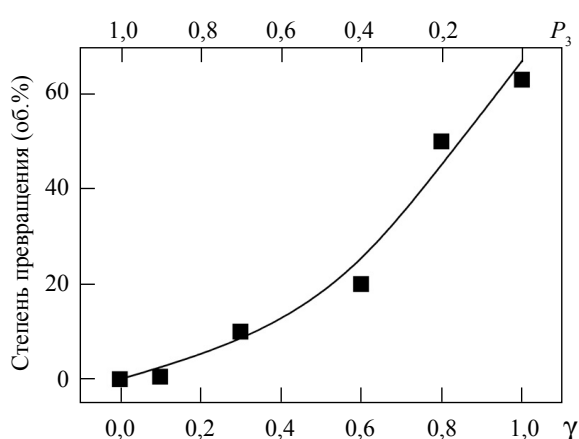


Рис. 6. Зависимость степени превращения графитоподобного BN в сфалеритную модификацию от степени трехмерной упорядоченности исходной структуры (P_3) и концентрации турбостратных дефектов упаковки

алмазоподобную модификацию со структурой сфалерита. При этом дисперсность исходной фазы в основном влияет на скорость зернограничной диффузии и скорость зарождения новой фазы на границах кристаллитов. Разупорядочение решетки ускоряет превращение за счет увеличения движущей силы превращения, которая пропорциональна разности термодинамических потенциалов исходной и образующейся фаз (а полная энергия разупорядоченной структуры выше, чем упорядоченной).

Влияние разупорядочения на фазовый переход $BN_r \rightarrow BN_{cf}$ мы детально исследовали для случая превращений при ударно-волновом воздействии. При этом для реализации фазового превращения был использован метод высокотемпературного ударного сжатия, разработанный в ИПМ НАНУ [11]. Проведенные эксперименты [12] с различными порошками BN_r позволяют предположить, что превращение $BN_r \rightarrow BN_{cf}$ происходит только диффузионным путем, и поэтому количество образовавшегося BN_{cf} можно рассматривать как меру диффузионного вклада в превращение (о вкладе мартенситного механизма, в результате которого образуется вюрцитная фаза, можно судить по ее относительному содержанию, которое возрастает с увеличением P_3 [12]).

Таблица. Суммарный выход (ΣV_{nl}) и фазовый состав V_{nl} при высокотемпературном ударном сжатии различных турбостратных структур

Исходная структура	ΣV_{nl} , об.%	Фазовый состав V_{nl} , об.%
Сажа, уголь	70	30% алмаза + 70% $C_{ам}$
BN_r	70	95% BN_{cf} + 5% BN_b
$BC_{1,3}N$	70	100% BCN

На рис. 6 приведена зависимость выхода сфалеритной фазы при одинаковых условиях ударно-волнового сжатия ($p = 33$ ГПа, $T = 3300$ К) порошков BN_r от степени трехмерной упорядоченности. Видно, что если в турбостратном BN степень превращения достигает 60–70 %, то при степени упорядочения $P_3 = 0,9$ сфалеритный BN не образуется, т. е. интенсивность диффузионных процессов очень низка. Качественно подобную зависимость мы наблюдали и при осуществлении превращений в условиях статического сжатия. При давлении 7,7 ГПа и температуре 1373 К упорядоченный BN_r ($P_3 = 0,9$) не превращался в плотные фазы, а в турбостратном BN наблюдалось превращение с выходом сфалеритного BN порядка 70%.

Метод высокотемпературного ударного сжатия был применен и для превращения турбостратной структуры BCN в алмазоподобную фазу [13], а также турбостратных углеродных структур (сажи и угля) в алмаз и аморфную фазу с плотностью 2,9 г/см³ [14]. В таблице показан выход плотных фаз, чего удалось достичь при ударном сжатии различных турбостратных структур.

Из приведенных данных видно, что турбостратные структуры различных веществ при близких P -, T -параметрах нагружения подвергаются превращениям примерно в равной степени, тогда как фазовый состав продуктов ударного сжатия различен. Так, плотная аморфная фаза образуется только в случае турбостратных структур углерода, а образование мартенситной фазы вюрцитного BN происходит из вторичного упорядоченного BN_r , образующегося из BN_r в процессе высокотемпературного сжатия.

Природа различий в протекании превращений определяется, очевидно, спецификой электронной гибридизации в структурах на основе BN и C.

Розглянуто кристалографічні закономірності утворення різних дефектів упаковки в графітоподібному нітриді бору, а також структурні особливості нанодисперсних порошків турбостратного BN та його перетворень на щільні модифікації за високого тиску.

Ключові слова: графітоподібний нітрид бору, дефекти упаковки, турбостратна структура, фазові перетворення, сфалеритна модифікація

The crystallographic regularity of different stacking disorder formation in graphitelike boron nitride as well as the structural features of nanocrystalline powders of turbostratic BN and his transformations into denser modifications at high pressures are discussed.

Key words: graphitelike boron nitride, stacking disorder, turbostratic structure, phase transformations, zinc blende modification

1. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. – М.: Металлургия, 1969. – 268 с.
2. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справочник / Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новиков Н.В. и др. – М.: Металлургия, 1994. – 318 с.
3. Thomas J., Weston N.E., O'Connor T.E. Turbostratic boron nitride thermal transformation to ordered layer-lattice boron nitride // J. Amer. Ceram. Soc. – 1962. – **84**, N 24. – P. 4619–4622.
4. Курдюмов А.В. О дефектах упаковки в графитоподобном нитриде бора // Кристаллография. – 1975. – **20**, № 5. – С. 969–973.
5. Курдюмов А.В. Рентгенографическое исследование дефектов упаковки слоев в графитовых структурах // Кристаллография. – 1972. – **17**, № 3. – С. 620–625.
6. Warren B.E. X-ray diffraction in random layer lattice // Phys. Rev. – 1941. – **59**, N 9. – P. 693–698.
7. Закономерности структурообразования при карбамидном синтезе нанокристаллического графитоподобного нитрида бора / Курдюмов А.В., Бартницкая Т.С., Ляшенко В.И. и др. // Порошковая металлургия. – 2005. – № 11–12. – С. 88–97.
8. Даниленко В.М., Курдюмов А.В., Мейке А.В. Межслоевое взаимодействие в графитных структурах // Доклады АН УССР, серия А. – 1985. – № 3. – С. 42–45.
9. Особенности реальной структуры графитоподобного BN и его превращения в вюрцитную модификацию при ударном сжатии / Курдюмов А.В., Зелявский В.Б., Островская Н.Ф. и др. // Порошковая металлургия. – 1994. – № 9–10. – С. 62–66.
10. О примесях в нанокристаллических порошках графитоподобного нитрида бора и их роли в процессе фазовых превращений при ударном сжатии / Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Гарбуз В.В. и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 25–32.
11. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии / А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош. – К.: Изд-во Куприяновой, 2003. – 192 с.
12. Formation of diamond-like BN phases under shock compression of graphite-like BN with different degree of structural ordering / Britun V.F., Kurdyumov A.V., Borimchuk N.I. et al. // Diamond and Related Materials. – 2007. – **16**. – P. 267–276.
13. Ударно-волновой синтез тройных алмазоподобных фаз в системе B–C–N / Курдюмов А.В., Соложенко В.Л., Губачек М. и др. // Порошковая металлургия. – 2000. – № 9–10. – С. 53–61.
14. Фазовые превращения сажки при высокотемпературном ударном сжатии / Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Ярош В.В. и др. // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 5. – С. 36–43.