

Получение, структура, свойства

УДК 544.3:661.657

В. Л. Соложенко, А. А. Куракевич (г. Париж, Франция)
В. З. Туркевич, Д. В. Туркевич (г. Киев)

К вопросу о фазовых соотношениях в системе В—BN при высоких давлениях и температурах

Фазовые соотношения и химическое взаимодействие в системе В—BN изучены in situ методом дифракции синхротронного излучения при давлениях до 5,3 ГПа и температурах до 2700 К. Полученные результаты использованы для термодинамического анализа этой системы и построения диаграммы состояния при 5 ГПа. Значения термодинамических функций фаз, конкурирующих в системе В—BN при высоких давлениях и температурах, рассчитаны в рамках феноменологических моделей, неизвестные параметры которых определены из экспериментальных данных. Показано, что в системе существует только один термодинамически стабильный субнитрид бора — ромбоэдрический $B_{13}N_2$, который плавится инконгруэнтно и образует с бором эвтектическое равновесие.

Ключевые слова: фазовые соотношения, химическое взаимодействие, термодинамический анализ, диаграмма состояния.

Введение. Соединения на основе икосаэдрических кластеров бора являются основой для создания целого ряда тугоплавких материалов, многие из которых обладают уникальными структурными и физико-химическими свойствами, обусловленными малой длиной ковалентных связей и электроннодефицитным характером атомов бора в этих соединениях [1, 2]. На настоящий момент в системе В—С—N—O изучены только две фазы со структурой типа α -ромбоэдрического бора — B_6O и B_4C [1—3], которые характеризуются высокой твердостью и полупроводниковыми свойствами. Что касается подсистемы В—N, предположение о существовании субнитрида бора состава B_6N со структурой α -ромбоэдрического бора было сделано еще в 1976 году [4]. Позже на основании спектров комбинационного рассеяния образца, полученного методом осаждения из газовой фазы, был сделан вывод о синтезе соединения “ B_4N ” со структурой подобной B_4C [5]. Однако достоверных данных о составе и структуре этих фаз получено не было [3]. В [3] сообщали о синтезе субнитрида бора B_6N при 7,5 ГПа и 2000 К в результате

твердофазной реакции между аморфным бором и гексагональным графитоподобным нитридом бора (hBN). Позднее Соложенко с соавторами было установлено, что при 7,5 ГПа и 2000 К кристаллический β -ромбоэдрический бор не взаимодействует с hBN [6], а при реакции hBN с аморфным бором, который был использован в [3], значительную роль играют примеси кислорода в боре. Недавно Соложенко и Куракевичем путем кристаллизации из расплава системы B—BN был синтезирован ромбоэдрический субнитрид бора $B_{13}N_2$ [7, 8], структура которого принадлежит к тому же типу, что и структуры B_6O и B_4C .

На настоящий момент фазовая диаграмма системы B—BN не построена даже при атмосферном давлении. Известно лишь, что β -ромбоэдрический бор, hBN и кубический нитрид бора (cBN) имеют p , T -области термодинамической стабильности [9—12] и, следовательно, должны участвовать в фазовых равновесиях. Что же касается двух известных субнитридов бора, $B_{13}N_2$ и $B_{50}N_2$ [13], то p , T -области их термодинамической стабильности не определены. Более того, расчет фазовой диаграммы с участием этих фаз невозможен вследствие отсутствия соответствующих термодинамических данных. Структуры всех вышеупомянутых фаз представлены на рис. 1.

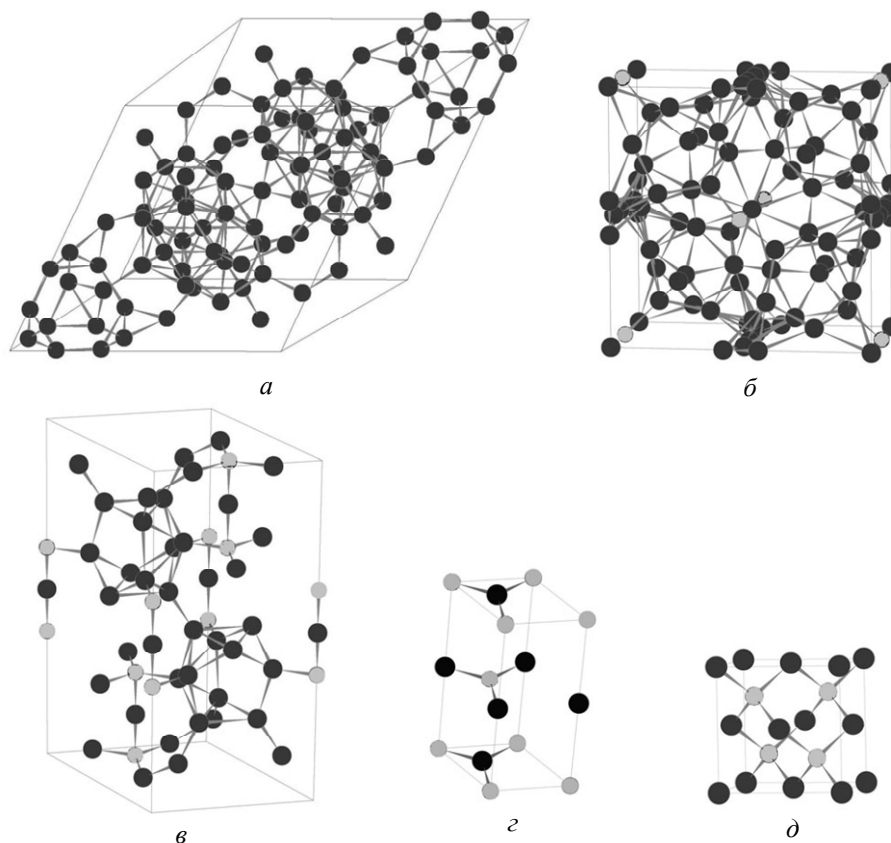


Рис. 1. Кристаллические структуры фаз системы B—BN: β -ромбоэдрического бора (а), тетрагонального субнитрида бора $B_{50}N_2$ (б), ромбоэдрического субнитрида бора $B_{13}N_2$ (в), hBN (г) и cBN (д); серые шары соответствуют атомам азота, черные — атомам бора.

В настоящей работе было проведено экспериментальное *in situ* изучение фазовых соотношений в системе B—BN при высоких давлениях и темпера-

турах и выполнен термодинамический расчет диаграммы состояния этой системы при 5 ГПа.

Методы исследования. В качестве исходных материалов для изучения фазовых равновесий в системе В—BN использовали гексагональный графитоподобный нитрид бора (99,8 %, Johnson Matthey GmbH) и β -ромбоэдрический бор ($R3-m$, $a = 10,932 \text{ \AA}$, $c = 23,819 \text{ \AA}$), полученный в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины путем дуговой переплавки аморфного бора в атмосфере аргона. Составы использованных реакционных смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы исходных смесей В—BN

Серия	Содержание В, % (мол.)	Содержание BN, % (мол.)	Содержание N, % (ат.)
1	96,0	4,0	3,8
2	85,7	14,3	12,5
3	83,3	16,7	14,3
4	71,8	28,2	22,0

Эксперименты при высоких давлениях и температурах проводили в многопуансонном аппарате MAX80 [14] при ступенчатом нагревании с шагом ~ 50 град. Ячейка высокого давления и методика проведения экспериментов были описаны ранее [15]. Калибровку по температуре в диапазоне 800—2200 К проводили с использованием термопар Pt10 %Rh—Pt и W25 %Re—W3 %Re без учета влияния давления на термо-э.д.с. Полученную калибровочную кривую затем линейно экстраполировали в область высоких температур до 2700 К. Давление в ячейке при различных температурах определяли с использованием p, V, T -уравнения состояния высокоупорядоченного hBN ($P_3 = 0,98 \pm 0,02$) [16]. Для изоляции образца от графитового нагревателя использовали ампулу из пиролитического нитрида бора. Регистрацию дифрактограмм осуществляли *in situ* методом энергодисперсионной дифрактометрии на станции F2.1 синхротрона DORIS III (HASYLAB-DESY). Калибровку твердотельного германиевого детектора по энергии проводили по $K\alpha$ - и $K\beta$ -линиям рентгеновской флуоресценции Rb, Mo, Ag, Ba и Tb. Дифракционный угол был выбран равным $\theta = 4,555 \pm 0,002^\circ$, время набора спектров составляло 1—2 мин. По завершении эксперимента закалку образца осуществляли мгновенным выключением тока в цепи нагрева (начальная скорость охлаждения составляла порядка 300 К/с) с последующим снятием давления.

Содержание фаз закаленных образцов и прецизионные параметры решетки синтезированных фаз определяли методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометров “MZIII Seifert” (излучение $\text{Cu}K\alpha$, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$) и “G3000 TEXT Inel” (излучение $\text{Cu}K\alpha_1$, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). В качестве стандарта при юстировке был использован эталонный образец LaB_6 ($a = 4,15695 \text{ \AA}$).

Экспериментальные результаты. На рис. 2 приведена типичная последовательность рентгеновских дифрактограмм, снятых *in situ* при нагревании смеси hBN и β -ромбоэдрического бора под давлением 5 ГПа. Исчезновение линий бора наблюдали при температуре ~ 2100 К, что на ~ 300 градусов ниже температуры плавления бора при этом давлении (2440 К [17]). Этот факт

свидетельствует о контактном взаимодействии бора и нитрида бора, приводящем к появлению в системе метастабильной жидкости по эвтектической реакции $B + hBN \rightleftharpoons L$, температура которой при 5 ГПа составляет 2120(20) К. При последующем нагревании до 2200—2250 К в спектрах появляются линии субнитрида бора $B_{13}N_2$. Образование этой фазы протекает достаточно интенсивно и уже за 30—45 с образуется значительное количество субнитрида, что указывает на наличие в образце жидкой фазы, из которой и происходит кристаллизация $B_{13}N_2$. При нагревании реакционных смесей с содержанием азота более 13,3 % (ат.) N кристаллизация $B_{13}N_2$ (и hBN) возникает из расплава метастабильной эвтектики B—BN, в результате чего метастабильная жидкая фаза исчезает. Тот факт, что в этой области p , T -параметров не наблюдали кристаллизацию термодинамически стабильного cBN, может быть объяснен высокой энергией образования зародышей кубической фазы при данных условиях, аналогично тому как это имеет место в системе BN—MgB₂ [18].

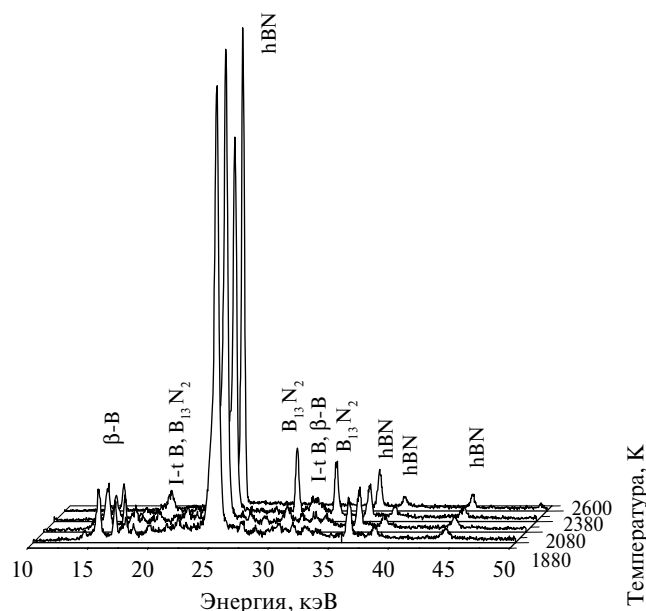


Рис. 2. Последовательность энергодисперсионных спектров, снятых при 5,0 ГПа в ходе нагревания образца серии 3 (14,3 % (ат.) N) до 2600 К.

Температура ликвидус $B_{13}N_2$ сильно зависит от состава исходного образца. Так, при нагревании смеси, содержащей 4 % (ат.) N (состав фазы $B_{50}N_2$), линии $B_{13}N_2$ полностью исчезли уже при температуре 2310 К, что, по-видимому, соответствует равновесному эвтектическому плавлению согласно реакции $B + B_{13}N_2 \rightleftharpoons L$. В образце же, содержащем 22 % (ат.) азота, резкое изменение взаимных интенсивностей линий $B_{13}N_2$, обусловленное перекристаллизацией вблизи температуры образования равновесного расплава B—BN, наблюдали только при температуре ~ 2600 К (при последующем нагревании произошла разгерметизация ячейки высокого давления). Подобный характер плавления, сопровождающегося перекристаллизацией на начальном этапе, ранее авторы наблюдали в системе B—B₂O₃ [17], что позволяет предположить, что при температуре 2600 К достигается либо линия ликвидус $B_{13}N_2$ при 22 % (ат.) N, либо линия перитектического равновесия $L + BN \rightleftharpoons B_{13}N_2$.

Фазовый состав закаленных продуктов взаимодействия бора и hBN представлен в табл. 2. Дифрактограммы всех закаленных образцов независимо от их состава характеризуются наличием линий четырех фаз: β -ромбоэдрического бора, “I-тетрагонального бора”, субнитрида бора $V_{13}N_2$ и hBN, что указывает на незавершенность реакций, протекающих в образце при охлаждении, и характерно для систем с диаграммой состояния перитектического типа. Кристаллизация β -ромбоэдрического бора происходит из эвтектического расплава по реакции $L \rightleftharpoons \beta\text{-B} + V_{13}N_2$. Метастабильный “I-тетрагональный бор”, по-видимому, образуется вследствие стабилизации тетрагональной структуры бора примесями азота, источником которых является нитрид бора. Однако в отличие от синтеза методом осаждения из газовой фазы, при котором образуется стехиометрический субнитрид бора $V_{50}N_2$ [13], при давлениях порядка 5 ГПа образуется твердый раствор состава $V_{50}N_{2-x}B_x$ (“I-t B”) [7]. Субнитрид бора $V_{50}N_2$ не был обнаружен ни в одном из закаленных образцов, что позволяет сделать заключение о метастабильности этой фазы.

Таблица 2. p , T -условия эксперимента и фазовый состав закаленных образцов

Серия	Условия эксперимента		Фазовый состав закаленных образцов			
	p , ГПа	T , К	β -rh B	“I-t B”	$V_{13}N_2$	hBN
1	5,0	2450	++	+	—	—
2	5,0	2700	++	+	+	+
	5,0	2670	++	+	+	++
3	5,0	2590	++	+	+	++
	4,7	2690	++	+	+	++
	4,9	2700	++	++	++	++
4	5,0	2340	+	+	+	++
	4,9	2590	++	++	++	++

++ Интенсивные линии кристаллической фазы.

+ Слабые линии кристаллической фазы.

— Линии кристаллической фазы отсутствуют.

Описанная выше совокупность экспериментальных данных может быть объяснена наличием на фазовой диаграмме системы B—BN при 5 ГПа следующих невариантных равновесий: перитектического типа $L + BN \rightleftharpoons V_{13}N_2$, в соответствии с которым происходит плавление субнитрида бора $V_{13}N_2$ при температуре ~ 2600 К; эвтектического типа $L \rightleftharpoons \beta\text{-B} + V_{13}N_2$ — при ~ 2300 К; метастабильной эвтектики $L \rightleftharpoons \beta\text{-B} + BN$, имеющей температуру 2120 К и обеспечивающей в процессе нагревания появление жидкой фазы, из которой кристаллизуется $V_{13}N_2$. При проведении термодинамического анализа системы B—BN и расчета ее диаграммы состояния все вышеупомянутые экспериментальные данные были использованы для нахождения трех неизвестных параметров моделей: двух параметров взаимодействия в модели субрегулярных растворов, описывающей термодинамический потенциал жидкой фазы B—BN, а также свободной энергии образования $V_{13}N_2$.

Расчет фазовой диаграммы. Поскольку информация о взаимной растворимости β -ромбоэдрического бора, нитрида бора BN и субнитрида бора $V_{13}N_2$ в литературе отсутствует, при расчете эти фазы рассматривали как фазы по-

стоянного состава. Данные по температуре плавления бора и hBN при различных давлениях были взяты из [9, 17, 19] и [10] соответственно. Температурные зависимости термодинамического потенциала бора взяты из [9], а различных полиморфных модификаций BN — из [10, 20]. Свободная энергия Гиббса субнитрида бора была рассчитана по выражению

$$G_{\text{B}_3\text{N}_2} = 1/15 (11G_{\text{B}} + 2G_{\text{BN}}) - \Delta G_f^{\circ}{}_{\text{B}_3\text{N}_2}. \quad (1)$$

Термодинамический потенциал жидкой фазы был описан в приближении субрегулярных растворов:

$$G_m^L = x_{\text{B}} \circ G_{\text{B}}^L + x_{\text{BN}} \circ G_{\text{BN}}^L + RT(x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} + x_{\text{BN}} \ln x_{\text{BN}}) + Wx_{\text{B}}x_{\text{BN}}(W_0 + W_1x_{\text{B}}), \quad (2)$$

где $\circ G_{\text{B}}^L$, $\circ G_{\text{BN}}^L$ — мольные энергии Гиббса бора и нитрида бора в жидком состоянии, а W_0 и W_1 — параметры взаимодействия.

Увеличение энергии Гиббса с давлением для каждой из рассматриваемых

фаз представляет собой величину $\int_0^p V_m^{\Phi} dp$, где V_m^{Φ} — мольный объем фазы

Φ . Для расчетов, проведенных в настоящей работе, барические вклады в термодинамический потенциал hBN, cBN и жидкого нитрида бора были выражены так же, как и в [10]. Мольный объем B_3N_2 ($4,54 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) был рассчитан из рентгеновской плотности [8]. Мольный объем β -ромбоэдрического бора ($3,82 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) и его увеличение при плавлении ($0,23 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) были взяты из [21].

Объем жидкой фазы был рассчитан в приближении нулевого объема смешения по уравнению

$$V_m^L = x_{\text{B}}V_{\text{B}}^L + x_{\text{BN}}V_{\text{BN}}^L. \quad (3)$$

Свободная энергия образования B_3N_2 $\Delta G_f^{\circ}{}_{\text{B}_3\text{N}_2} = 16,5$ кДж/моль и параметры взаимодействия $W_0 = 60$ кДж/моль и $W_1 = -40$ кДж/моль были определены путем решения обратной задачи с использованием экспериментальных значений температур следующих невариантных равновесий: перитектического $\text{L} + \text{BN} \rightleftharpoons \text{B}_3\text{N}_2$ (2600 К), эвтектического $\text{L} \rightleftharpoons \text{B} + \text{B}_3\text{N}_2$ (2300 К) и метастабильного эвтектического $\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-B} + \text{BN}$ (2120 К).

Равновесная диаграмма состояния системы В—BN при 5 ГПа, рассчитанная с учетом вышеперечисленных допущений, представлена на рис. 3. Диаграмма характеризуется наличием перитектического — $\text{L} + \text{cBN} \rightleftharpoons \text{B}_3\text{N}_2$ (2600 К, 12 % (ат.) N) и эвтектического — $\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-B} + \text{B}_3\text{N}_2$ (2300 К, 4 % (ат.) N) равновесий. Пунктирными линиями на рисунке изображены метастабильные продолжения линий ликвидус hBN и β -ромбоэдрического бора, а также метастабильная эвтектика с их участием (2120 К, 9 % (ат.) N).

Построенная диаграмма хорошо согласуется с полученными в настоящей работе результатами исследований *in situ* и закалочных экспериментов. При 5 ГПа контактное взаимодействие hBN и бора, находящихся в составе исходной смеси, приводит к появлению метастабильной жидкости по эвтектической реакции $\beta\text{-B} + \text{hBN} \rightleftharpoons \text{L}$ уже при температуре ~ 2120 К. Из метастабильной жидкости кристаллизуется субнитрид бора B_3N_2 , который при после-

дующем нагревании плавится либо по перитектической реакции $B_{13}N_2 \rightleftharpoons L + BN$ (смеси с содержанием азота более 12 % (ат.)) при 2600 К, либо по достижении температуры ликвидус $B_{13}N_2$ (смеси с содержанием азота между 4 и 12 % (ат.)),* либо вследствие эвтектического плавления (смеси с содержанием азота менее 4 % (ат.)) при 2300 К. Вследствие общей тенденции к незавершенности, присущей перитектическим реакциям, закалка не позволяет получить однофазные образцы $B_{13}N_2$. Даже после завершения перитектической реакции $L + BN \rightleftharpoons B_{13}N_2$ в образце остается некоторое количество жидкой фазы, состав которой при охлаждении изменяется по линии ликвидус до точки эвтектики $L \rightleftharpoons \beta\text{-B} + B_{13}N_2$, в результате чего в продуктах закалки всегда присутствует β -ромбоэдрический бор.

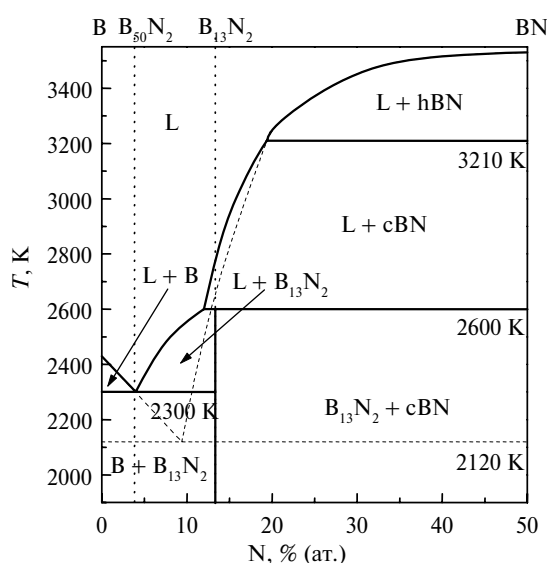


Рис. 3. Равновесная фазовая диаграмма состояния системы В—BN при 5 ГПа; пунктирными линиями изображены метастабильные продолжения линий ликвидус hBN и β -ромбоэдрического бора, а также метастабильная эвтектика с их участием.

Выводы

Методами дифракции синхротронного излучения *in situ* и закалки изучено химическое взаимодействие и фазовые соотношения в системе В—BN при давлениях порядка 5 ГПа и температурах до 2700 К. Установлено, что из двух известных субнитридов бора только один — инконгруэнтно плавящийся $B_{13}N_2$ — является термодинамически стабильным в данном диапазоне давлений, в то время как $B_{50}N_2$ является метастабильным. С использованием полученных экспериментальных данных проведен термодинамический расчет диаграммы состояния системы В—BN при 5 ГПа. Равновесная фазовая диаграмма характеризуется наличием перитектического $L + cBN \rightleftharpoons B_{13}N_2$ (2600 К, 12 ат.% N в жидкой фазе) и эвтектического $L \rightleftharpoons \beta\text{-B} + B_{13}N_2$ (2300 К, 4 % (ат.) N) равновесий.

* В этой области диаграммы экспериментальное определение положения линии ликвидус едва ли возможно, так как необходимый перегрев эвтектической жидкости с неизбежностью приводит к разгерметизации ячейки высокого давления.

Авторы выражают признательность К. Лате (Christian Lathe) за помощь в проведении экспериментов в HASYLAB-DESY, а также благодарят Agence Nationale de la Recherche (грант ANR-05-BLAN-0141) и North Atlantic Treaty Organization (грант CLG 981851) за финансовую поддержку.

1. *Lundstrom T., Andreev Y. G.* Superhard boron-rich borides and studies of the B—C—N system // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1996. — **209**. — P. 16—22.
2. *McMillan P. F.* New materials from high-pressure experiments // *Nature Mater.* — 2002. — **1**, N 1. — P. 19—25.
3. *Hubert H., Garvie L. A. J., Buseck P. S. et al.* High-pressure, high-temperature syntheses in the B—C—N—O system. Part 1. Preparation and characterization // *J. Solid State Chem.* — 1997. — **133**. — P. 356—364.
4. *Condon J. B., Holcombe C. E., Johnson D. H., Steckel L. M.* The kinetics of the boron plus nitrogen reaction // *Inorg. Chem.* — 1976. — **15**, N 9. — P. 2173—2179.
5. *Saitoh H., Yoshida K., Yarbrough W. A.* Crystal structure of new composition boron-rich boron nitride using Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* — 1993. — **8**, N 1. — P. 8—11.
6. *Solozhenko V. L., Le Godec Y., Kurakevych O. O.* Solid-state synthesis of boron subnitride B₆N: myth or reality? // *C. R. Chimie.* — 2006. — **9**, N 11—12. — P. 1472—1475.
7. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O.* New boron subnitride B₁₃N₂: HP-HT synthesis, structure and equation of state // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2008. — **121**. — P. 062001(7).
8. *Kurakevych O. O., Solozhenko V. L.* Rhombohedral boron subnitride, B₁₃N₂, by X-ray powder diffraction // *Acta Cryst. C.* — 2007. — **63**. — P. i80—i82.
9. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: В 4 т. Т. 3 / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Бергмана и др.* — М.: Наука, 1981.
10. *Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W.* Refined phase diagram of boron nitride // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — **103**, N 15. — P. 2903—2905.
11. *Соложенко В. Л.* О фазовой диаграмме нитрида бора // *Докл. АН СССР.* — 1988. — **301**, № 1. — С. 147—149.
12. *Solozhenko V. L.* Phase diagram of BN // *Properties of Group III Nitrides / Ed. J. H. Edgar.* — London: INSPEC, 1994. — P. 43—70.
13. *Ploog K., Schmidt H., Amberger E. et al.* B₄₈B₂C₂ und B₄₈B₂N₂, zwei Nichtmetallboride mit der Struktur des sog. I tetragonalen Bors // *J. Less Common Metals.* — 1972. — **29**, N 2. — P. 161—169.
14. *Shimomura O.* Current activity of MAX80 at the photon factory // *Physica. B+C.* — 1986. — **139—140**. — P. 292—300.
15. *Solozhenko V. L., Turkevich V. Z.* High pressure phase equilibria in the Li₃N—BN system: in situ studies // *Mater. Lett.* — 1997. — **32**. — P. 179—184.
16. *Solozhenko V. L., Peun T.* Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800 K // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1997. — **58**. — P. 1321—1323.
17. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Turkevich V. Z., Turkevich D. V.* Phase diagram of the B—B₂O₃ system at 5 GPa: experimental and theoretical studies // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — **112**, N 21. — P. 6683—6687.
18. *Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W. B.* On nucleation of cubic boron nitride in the BN—MgB₂ system // *Ibid.* — 1999. — **103**, N 38. — P. 8137—8140.
19. *Brazhkin V. V., Taniguchi T., Akaishi M., Popova S. V.* Fabrication of β-boron by chemical-reaction and melt-quenching methods at high pressures // *J. Mater. Res.* — 2004. — **19**, N 6. — P. 1643—1648.
20. *Соложенко В. Л.* Термодинамический аспект полиморфизма нитрида бора // *Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. Том 1. Синтез алмаза и подобных материалов / Под общ. ред. акад. НАН Украины Н. В. Новикова.* — Киев: ИСМ НАН Украины, 2003. — С. 199—220.
21. *Цагарейшвили Г. В., Тавадзе Ф. Н.* Полупроводниковый бор. — М.: Наука, 1978. — 78 с.

LPMTM-CNRS, Université Paris Nord
Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 17.10.08