

УДК 546.27:539.533

А. А. Куракевич, Т. Шово, В. Л. Соложенко
(г. Париж, Франция)

К вопросу о параметрах кристаллической решетки графитоподобных фаз системы В—С

Описана структура графитоподобных фаз BC_x ($x = 1, 1,5, 3, 4, 32$), изученная методом рентгеновской дифрактометрии. Получены результаты, однозначно свидетельствующие о турбостратной (одномерно разупорядоченной) структуре всех исследуемых фаз. Определены параметры кристаллической решетки, размеры областей когерентного рассеяния и величины микродеформации, что позволило провести корреляцию между структурой и составом фаз, синтезированных при одной температуре.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, графитоподобные фазы, система В—С, рентгеновская дифрактометрия, когерентное рассеяние, микродеформация.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод и бор являются элементами, которые имеют наиболее твердые аллотропные модификации [1, 2], обладающие также уникальным набором физико-химических свойств [3—5]. До последнего времени из соединений этих элементов были известны только субкарбиды бора B_4C [6], $B_{50}C_2$ [7] и графитоподобные фазы BC_x ($x = 1,5—19$) [8]. Недавний синтез алмазоподобного BC_5 [9], а также получение сверхтвердых проводящих композитов на основе фаз системы В—С [10, 11], показали перспективность использования графитоподобных BC_x фаз в качестве исходных для получения новых сверхтвердых материалов и, как следствие, привлекли внимание к изучению этих фаз под давлением [12—15]. Однако многие свойства графитоподобных фаз системы В—С остаются неизученными даже при нормальных условиях. В настоящее время также не существует единого представления о структуре допированных бором графитоподобных слоев. Предполагаемые модели включают как случайное, так и упорядоченное замещение атомов углерода на атомы бора в плоских графеновых слоях [8, 16]. Ввиду близости атомных факторов рассеяния углерода и бора установить относительное расположение атомов этих элементов в слое по интенсивностям дифракционных линий не представляется возможным.

Попытку изучить влияние состава на параметры решетки и дефектность структуры графитоподобных фаз системы В—С предпринимали ранее в [8, 17]. Однако проведенный расчет межслоевого расстояния носил оценочный характер (по положению единственной линии 001), параметр a двумерной кристаллической решетки слоя так и не был определен, а реальная структура фаз была описана в терминах ширины линии на половине высоты (FWHM), которая является сложной функцией как размера областей когерентного рассеяния, так и микродеформации решетки [18], и, следовательно, не может

однозначно характеризовать концентрацию дефектов в структуре. Тем не менее, была установлена немонотонная зависимость межслоевых расстояний от концентрации бора в графитоподобной решетке и показано, что межслоевое расстояние зависит не только от состава, но и от температуры синтеза [8, 17].

В настоящей статье приведены результаты прецизионного определения параметров решетки графитоподобных фаз системы В—С и турбостратного графита (tC), полученных при температуре 1500 К. Реальная структура этих фаз была охарактеризована в терминах линейного размера областей когерентного рассеяния и величины относительной микродеформации решетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Графитоподобные BC_x фазы ($x = 1, 1,5, 3, 4, 32$ и ∞) были синтезированы по методике, описанной в [8], осаждением на кварцевую подложку продуктов взаимодействия ацетилена, хлорида бора и водорода при 1500 К.

Структурные исследования проводили методом рентгеновской дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре “Seifert MZIII” (излучение $CuK\alpha_{1,2}$, $\langle \lambda \rangle = 1,54187 \text{ \AA}$) в геометрии Брэгга-Брентано. Гониометр юстировали по эталонному образцу LaB_6 (пространственная группа $Pm-3m$, $a = 4,15695 \text{ \AA}$ [19]). Дифрактограммы снимали с шагом $0,04^\circ$ град (2θ) при времени накопления 30—120 с. Использование образцов в виде тонких ($\sim 0,1$ мм) пластинок позволило избежать погрешностей, связанных с поглощением рентгеновских лучей в образце.

Положения и уширения FWHM симметричных линий $00l$ на дифрактограммах определяли путем подгонки профиля линии к функции Пирсона методом последовательных приближений, реализованным с помощью программы DatLab. Положение несимметричных $hk0$ линий и размеры областей когерентного рассеяния определяли путем подгонки профиля линии к функции Уоррена [20]:

$$I = A \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2(\sin \theta)^{3/2}} \left(\frac{L_a}{\sqrt{\pi\lambda}} \right)^{1/2} F(a), \quad (1)$$

где I — интенсивность рассеянного излучения; $a = (2\sqrt{\pi}L/\lambda)(\sin \theta - \sin \theta_0)$; L_a — размер области когерентного рассеяния вдоль кристаллографических осей a и b ; θ_0 — положение пика; λ — используемая длина волны; A — коэффициент пропорциональности; $F(a) = \int_0^\infty \exp[-(x^2 - a)^2] dx$. Подгонку экспериментального профиля линии к уравнению (1) проводили с использованием симплексного метода для поиска решений (прямой поиск), реализованного с помощью программы MatLab.

Поправки на нулевое смещение z_0 (в единицах 2θ) и смещение образца от плоскости дифракции d_0 (в единицах 2θ) учитывали по формуле $2\theta = 2\theta_{\text{экс}} - z_0 - d_0 \cos \theta$. Величину z_0 определяли по смещениям линий эталонного образца LaB_6 , в то время как параметр d_0 определяли совместно с параметрами решетки исследуемых фаз с использованием программы U-Fit.

Размеры областей когерентного рассеяния L_c и микродеформации ϵ_c в направлении оси c были рассчитаны с помощью формулы Вагнера-Аквы [18], связывающей уширение линии и ее угловое (2θ) положение на дифрактограмме:

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\operatorname{tg}^2 \theta_0} = \frac{K\lambda}{L_c} \left(\frac{\delta 2\theta}{\operatorname{tg} \theta_0 \sin \theta_0} \right) + 16\epsilon_c^2, \quad (2)$$

где $K = 0,91$. Данная модель предполагает, что уменьшение размера областей когерентного рассеяния приводит к уширению лоренцевской составляющей профиля линии, в то время как увеличение доли микродеформаций — к уширению гауссовской составляющей профиля линии [18]. Расчет параметров уравнения (2) проводили с помощью метода наименьших квадратов (MatLab). В качестве уширений $\delta 2\theta$ использовали экспериментальные значения FWHM ($\delta_{\text{эксп}} 2\theta$) с учетом поправок по формуле $\delta 2\theta = \delta_{\text{эксп}} 2\theta - \delta_{\text{инст}} 2\theta - \delta_{K\alpha} 2\theta$, где $\delta_{\text{инст}} 2\theta$ — инструментальное уширение, определенное с помощью эталонного образца LaB₆, а $\delta_{K\alpha} 2\theta$ — уширение, которое для широких рефлексов изучаемых турбостратных фаз равно величине расщепления (в единицах 2θ) соответствующего межслоевого отражения в дублет, обусловленный наличием двух длин волн ($\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$).

Для сравнения с результатами предшествующих работ величина L_c также была оценена по уравнению Шерера [18]:

$$\delta 2\theta = \frac{K\lambda}{L_c \cos \theta}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура графитоподобных фаз системы В—С хорошо описывается моделью турбостратной (одномерно разупорядоченной) слоистой решетки (random layer lattice), предложенной Уорреном [20]. В рамках этой модели кристаллическая решетка характеризуется двумя параметрами: параметром a двумерной кристаллической решетки слоя и параметром c , соответствующим межслоевому расстоянию. Вследствие отсутствия корреляции во взаимном расположении атомов разных слоев на дифрактограммах турбостратных структур наблюдаются только отражения отдельных слоев $hk0$ и межслоевые отражения $00l$. Все hkl рефлексы, для которых $|h| + |k| \neq 0$, $l \neq 0$, имеют нулевую интенсивность [20].

Параметр решетки c рассчитывали по симметричным линиям 001 и 002 (табл. 1), параметр a — по асимметричным линиям 10 и 11 (табл. 2). Дифрактограммы турбостратных фаз BC_x составов $x = 3, 4, 32$ и турбостратного графита ($x = \infty$) свидетельствуют об их сильной текстурированности, что следует из ярко выраженной зависимости относительных интенсивностей линий $00l$ и $hk0$ от ориентации образца в рентгеновском пучке (рис. 1, б). В этом случае параметры a и c рассчитывали по двум дифрактограммам, снятым при разных ориентациях образца по отношению к плоскости дифракции. Отсутствие текстуры наблюдали в случае образцов с большим содержанием бора ($x = 1$ и $1,5$) (рис. 1, а), что позволяло рассчитать оба параметра решетки из одной дифрактограммы. Асимметричные профили $hk0$ отражений хорошо подгонялись к функции Уоррена [20] (рис. 2), в то время как симметричные профили линий $00l$ — к функции Пирсона.

Рассчитанные значения параметра a двумерной кристаллической решетки графенового слоя и межслоевого расстояния c приведены в табл. 1 и 2. Средние линейные размеры областей когерентного рассеяния вдоль оси a составляют $L_a = 5\text{—}15 \text{ \AA}$, что соответствует 2—20 шестиугольникам из атомов В и С. Следует отметить, что L_a увеличивается с увеличением содержания бора и

Таблица 1. Параметры с кристаллической решетки, размеры областей когерентного рассеяния L_c и относительные микродеформации структуры ϵ_c турбостратных фаз системы В—С

Фаза	2θ (001; 002)	FWHM (001; 002)	c	d_0	По Шереру		По Вагнеру-Аква	
					$L_c, \text{Å}$	$\epsilon_c, \%$	$L_c, \text{Å}$	$\epsilon_c, \%$
BC	25,967; 53,674	1,47; 1,57	3,4031	-0,16	$66^1; 76^2$	~ 63	~ 0,40	
BC _{1,5}	25,674; 53,016	1,46; 2,72	3,4428	-0,14	$67^1; 38^2$	166	1,77	
BC ₃	25,650; 53,047	1,31; 2,63	3,4373	-0,21	$76^1; 40^2$	359	1,84	
BC ₄	26,086; 53,532	0,78; 1,49	3,4286	0,17	$148^1; 66^2$	450	0,86	
BC ₃₂	26,109; 53,878	1,40; 2,75	3,3956	-0,07	$70^1; 41^2$	139	1,55	
C	25,471; 52,908	4,08; 5,06	3,4347	-0,41	$21^1; 16^2$	24	2,75	

¹ Расчет проведен по уширению линии 001.

² Расчет проведен по уширению линии 002.

Таблица 2. Параметры а кристаллической решетки и размеры областей когерентного рассеяния L_a турбостратных фаз системы В—С

Фаза	2θ (10; 11)	d_0	a	$L_a, \text{Å}$ (по Уоррену)
BC	42,341; —	-0,16 ¹	2,4531 ²	15 ²
BC _{1,5}	42,422; —		2,4535 ^{2,4}	14 ^{2,4}
BC ₃	42,235; 77,143	0,13	2,4738	15 ⁵ , 9 ³
BC ₄	42,416; 77,084	0,51	2,4834	13 ²
BC ₃₂	42,267; 77,375	-0,01	2,4645	6,2 ² ; 4,9 ³
C	42,665; 78,198	-0,01	2,4427	5,8 ² ; 4,5 ³

¹ Параметр рассчитан по положениям линий 001 и 002.

² Параметр рассчитан по профилю линии 10.

³ Параметр рассчитан по профилю линии 11.

⁴ Параметр рассчитан по данным энерго-дисперсионной дифрактометрии с использованием синхротронного излучения.

⁵ Параметр найден методом проб и ошибок.

достигает постоянной величины ($\sim 15 \text{ Å}$) в области составов $x = 3-4$. Результаты расчета линейных размеров областей когерентного рассеяния вдоль оси c (L_c) с помощью уравнения Шерера (3) оказались не столь однозначными: значения, рассчитанные из уширения линий 001, примерно в два раза превышают соответствующие значения, рассчитанные из уширения линий 002. Подобный эффект был отмечен еще в ранних работах Франклин для турбостратного графита [21] и, по-видимому, связан с тем, что уширение линий обусловлено не только размером областей когерентного рассеяния (как это предполагается в рамках уравнения Шерера, применимого только в случае идеальной структуры или протяженных дефектов, которые являются границами кристаллитов [18]), но и микродеформациями структуры (точечные дефекты или систематическое смещение групп атомов от идеальных положений в решетке).

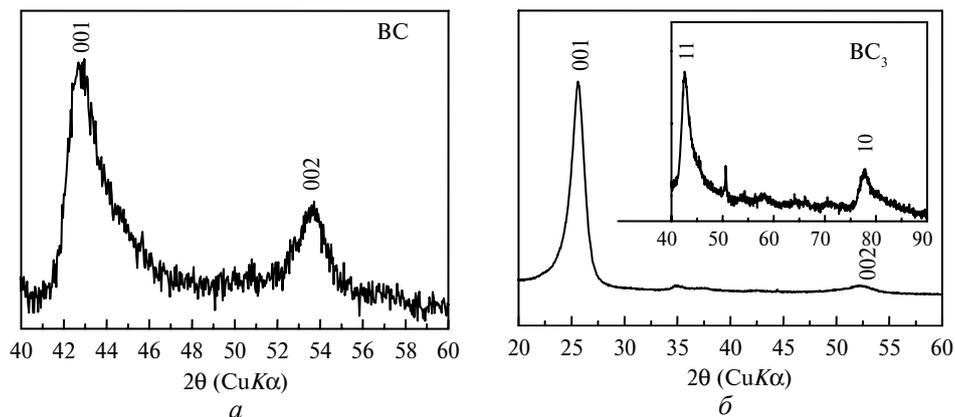


Рис. 1. Дифрактограммы образца tBC (а) и текстурированного образца tBC₃ (дифрактограммы на рисунке и врезке соответствуют взаимоперпендикулярным ориентациям образца по отношению к плоскости дифракции) (б).

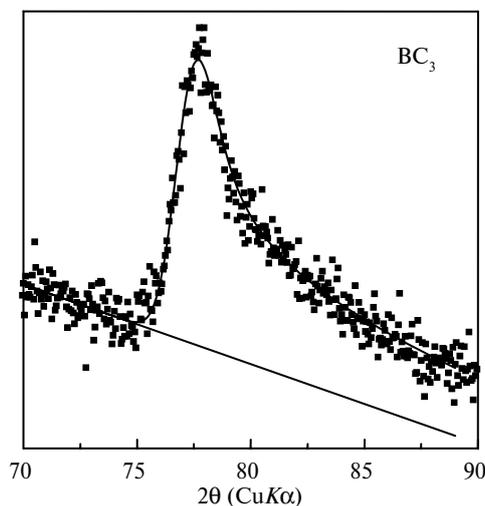


Рис. 2. Линия 11 на дифрактограмме tBC₃ (квадраты — экспериментальные точки, сплошная кривая — результат подгонки профиля линии к функции Уоррена).

Значения L_c , рассчитанные по формуле (2), имеют максимум при содержании бора, соответствующем $x = 3-4$. Величина относительной деформации структуры вдоль оси c составляет $\epsilon_c = 1-3\%$ и имеет минимум в той же концентрационной области. Подобный характер зависимостей L_c и ϵ_c от состава свидетельствует о существовании в области составов $x = 4-5$ фаз с относительно упорядоченной межслоевой структурой, в то время как сильное (почти в три раза) увеличение L_a с возрастанием содержания бора свидетельствует об упорядочивающем влиянии бора на графеновые слои.

Параметры кристаллической решетки турбостратных фаз BC_x различного состава представлены на рис. 3. Концентрационная зависимость параметра a имеет экстремальный характер с максимумом при $\sim 15\%$ (ат.) бора (состав, близкий к стехиометрии BC₃). Концентрационная зависимость параметра c имеет противоположный характер: с ростом содержания бора за первоначальным уменьшением межслоевого расстояния следует его рост с максимумом при составе BC_{1,5}. Подобная зависимость параметра c от состава свидетельствует о сильном влиянии внедренных в графитные слои атомов бора на

структуру образующихся фаз. Так, в отличие от упорядоченного графита, в котором внедрение атомов бора в решетку приводит к уменьшению параметра c [22], для турбостратных фаз увеличение концентрации бора приводит к прямо противоположному эффекту, который можно объяснить либо ослаблением ван-дер-ваальсовых связей между допированными графеновыми слоями (ковалентный радиус бора слишком велик для того, чтобы можно было предположить интеркаляцию атомов бора), либо частичной гофрировкой слоев.

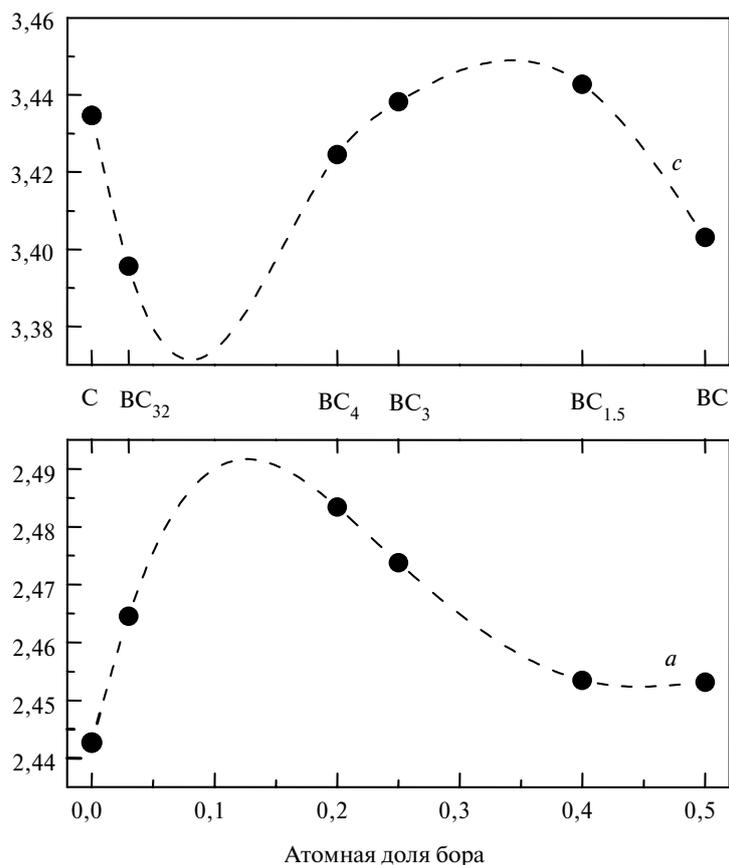


Рис. 3. Зависимость параметров кристаллической решетки турбостратных фаз BC_x от содержания бора.

Установленная в данной работе концентрационная зависимость структурных параметров, по-видимому, является универсальной для серий графитоподобных фаз BC_x , полученных при одинаковой температуре. Аналогичные концентрационные зависимости наблюдали, например, для модулей сжимаемости графитоподобных фаз системы В—С [15].

ВЫВОДЫ

Методом рентгеновской дифрактометрии определены параметры кристаллической решетки, линейные размеры областей когерентного рассеяния и микродеформация структуры турбостратных графитоподобных фаз системы В—С различного состава, полученных при одной температуре, и показано, что соответствующие концентрационные зависимости имеют явно выраженный немонотонный характер.

Авторы благодарны д-ру А. Дерре (A. Derré) за любезно предоставленные образцы графитоподобных фаз системы В—С, а также выражают признательность Agence Nationale de la Recherche за финансовую поддержку (грант ANR-05-BLAN-0141).

Описано структуру графитоподібних фаз BC_x (x = 1, 1,5, 3, 4, 32), вивчену методом рентгенівської дифрактометрії. Отримано результати, що однозначно засвідчують турбостратну (одномірно розупорядковану) структуру всіх досліджених фаз. Визначено параметри кристалічної ґратки, розміри областей когерентного розсіювання і величини мікродеформації, що дозволило провести кореляцію між структурою і складом фаз, синтезованих при одній температурі.

Ключові слова: кристалічна ґратка, графитоподібні фази, система В—С, рентгенівська дифрактометрія, когерентне розсіювання, мікродеформація.

The structure of graphite-like BC_x phases (x = 1, 1,5, 3, 4, 32) has been studied using conventional X-ray diffraction. The obtained results unambiguously proved the turbostratic (one-dimensionally disordered) structure of all phases under study. The crystal lattice parameters, sizes of the coherent scattering domains and values of micro-strain have been established which allowed us to find a correlation between structure and stoichiometry of the phases synthesized at the same temperature.

Key words: X-ray diffraction, B—C system, graphite-like phases, turbostratic structure.

1. Novikov N. V., Dub S. N. Fracture toughness of diamond single crystals // J. Hard Mater. — 1991. — **2**, N 1—2. — P. 3—11.
2. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Oganov, A. R. On the hardness of a new boron phase, orthorhombic γ -B₂₈ // J. Superhard Mater. — 2008. — **30**, N 6. — P. 428—429.
3. Oganov A. R., Chen J., Gatti C. et al. Ionic high-pressure form of elemental boron // Nature. — 2009. — **457**, N 7231. — P. 863—867.
4. Kurakevych O. O. Superhard phases of simple substances and binary compounds of the B—C—N—O system: from diamond to the latest results (A Review) // J. Superhard Mater. — 2009. — **31**, N 3. — P. 139—157.
5. Oganov A. R., Solozhenko V. L. Boron: a hunt for superhard polymorphs // Ibid. — 2009. — **31**, N 5. — P. 285—291
6. Thevenot F. Boron carbide — a comprehensive review // J. Europ. Ceram. Soc. — 1990. — **6**, N 4. — P. 205—225.
7. Ploog K., Schmidt H., Amberger E. et al. B₄₈B₂C₂ and B₄₈B₂N₂, two non-metal borides with structure of so-called I-tetragonal boron // J. Less Comm. Met. — 1972. — **29**, N 2. — P. 161—169.
8. Shirasaki T., Derré A., Menetrier M. et al. Synthesis and characterization of boron-substituted carbons // Carbon. — 2000. — **38**, N 10. — P. 1461—1467.
9. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Andrault D., et al. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamond-like BC₅ // Phys. Rev. Lett. — 2009. — **102**, N 6. — P. 015506.
10. Solozhenko V. L., Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S. Synthesis of bulk superhard semi-conducting B—C material // Appl. Phys. Lett. — 2004. — **85**, N 9. — P. 1508—1510.
11. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Dubrovinskaya N. A. et al. Synthesis of superhard composites in the B—C system // J. Superhard Mater. — 2006. — **28**, N 5. — P. 1—6.
12. de Resseguier T., Solozhenko V. L., Petit J. P. et al. Transformations of graphitelike B—C phases under dynamic laser-driven pressure loading // Phys. Rev. B. — 2009. — **79**, N 14. — P. 144105.
13. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Kuznetsov A. Y. Raman scattering from turbostratic graphite-like BC₄ under pressure // J. Appl. Phys. — 2007. — **102**, N 6. — P. 063509.
14. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Solozhenko E. G. et al. Equation of state of graphite-like BC // Solid State Comm. — 2006. — **137**, N 5. — P. 268—271.
15. Kurakevych O. O., Solozhenko E. G., Solozhenko V. L. High-pressure study of graphite-like B—C phases // High Press. Res. — 2009. — **29**, N 4. — P. 605—611.

16. Wang Q., Chen L. Q., Annett J. F. Stability and charge transfer of C₃B ordered structures // Phys. Rev. B. — 1996. — **54**, N 4. — P. 2271—2275.
17. Ottaviani B., Derre A., Grivei E. et al. Boronated carbons: structural characterization and low temperature physical properties of disordered solids // J. Mater. Chem. — 1998. — **8**, N 1. — P. 197—203.
18. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures. — New York: John Wiley & Sons, 1974. — 966 p.
19. Standard reference material 660. — Gaithersburgh, MD, USA: National Institute of Standards & Technology (U.S.), 1989. — 29 p.
20. Warren B. E. X-ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. — 1941. — **5**, N 9. — P. 693—698.
21. Franklin R. E. The structure of graphitic carbons // Acta Crystallogr. — 1951. — **4**, N 3. — P. 253—261.
22. Hishiyama Y., Irumano H., Kaburagi Y. Structure, Raman scattering, and transport properties of boron-doped graphite // Phys. Rev. B. — 2001. — **63**, N 24. — P. 245406.

LPMTM-CNRS, Université Paris Nord
IMPMC, Université P&M Curie

Поступила 16.02.2010