

Получение, структура, свойства

УДК 621.921.34

Г. С. Олейник, В. И. Ляшенко (г. Киев)

Механизм превращения $\text{BN}_p \rightarrow \text{BN}_r$ в нано- и нанотрубках

Приведены впервые полученные авторами данные о превращении (при $T = 1650 \text{ K}$) ромбоэдрической фазы нитрида бора в гексагональную в ограниченных трубках. Переход осуществляется с участием базисных сдвигов и образованием промежуточных структур в форме многослойных политипов. Сделано заключение, что развитие превращений обусловлено релаксацией напряжений в трубках, возникающих в них из-за анизотропии термического расширения, которые способствуют развитию пластических сдвигов по (0001) в BN_p .

Ключевые слова: нитрид бора, модификация, синтез, превращение, многослойные политипы, деформация, разупорядочение.

Ранее было установлено [1], что начальная температура превращения (в отсутствие внешней нагрузки) ромбоэдрической модификации нитрида бора (BN_p) в гексагональную (BN_r) зависит от структурного состояния исходной фазы: для высокодисперсной фазы эта температура составляет $\geq 2100 \text{ K}$, а для высокоориентированной в форме пиролитических осадков — $\geq 2800 \text{ K}$. В данной работе на примере исследования BN_p в форме ограниченных трубок установлено, что такое превращение проходит уже при $T = 1650 \text{ K}$.

Объектом исследования служил порошок нитрида бора, полученный методом карботермического синтеза в среде аммиака при $T = 1650 \text{ K}$ при различных длительностях отжига τ — от 1 до 4 ч. В таком порошке, синтезированном при $\tau = 1 \text{ ч}$, наряду с основной составляющей BN_r , представленной в виде агрегатов частиц пластинчатой формы — онионов, а также нано- и микроразмерных трубок цилиндрического сечения, содержался и BN_p в форме ограниченных трубок. Трубки имели форму удлиненных призм. Диапазон поперечных сечений таких трубок составлял 70—300 нм. Поверхности огранки трубок являлись морфологически плоскими и были составлены плоскостями типа $(11\bar{2}0)$. Ось удлинения трубок — $[0001]$. Методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией исследовали структурные превращения в таких трубках BN_p и изменения их фазового (политипного) состава с ростом длительности отжига при указанной температуре синтеза. Фазовый состав и структурное состояние идентифицировали

по анализу микроэлектроннограмм (МЭГ) от поверхностей огранки трубок. На МЭГ от поверхностей $(11\bar{2}0)$ обычно выявляются узловые ряды $00l$ и $h0l$, из анализа которых можно судить о наличии базисных дефектов упаковки, многослойных политипов и присутствия гексагональных фаз.

Установлено, что в порошке, синтезированном при $\tau = 1$ ч, ограненные трубки содержат только ромбоэдрическую фазу BN. Трубки находятся в различном структурном состоянии. Основными являются три типа трубок:

1. Малодефектные, на МЭГ от них выявляются отчетливые точечные рефлексы, соответствующие узловым отражениям от плоскостей типа $(11\bar{2}0)$.

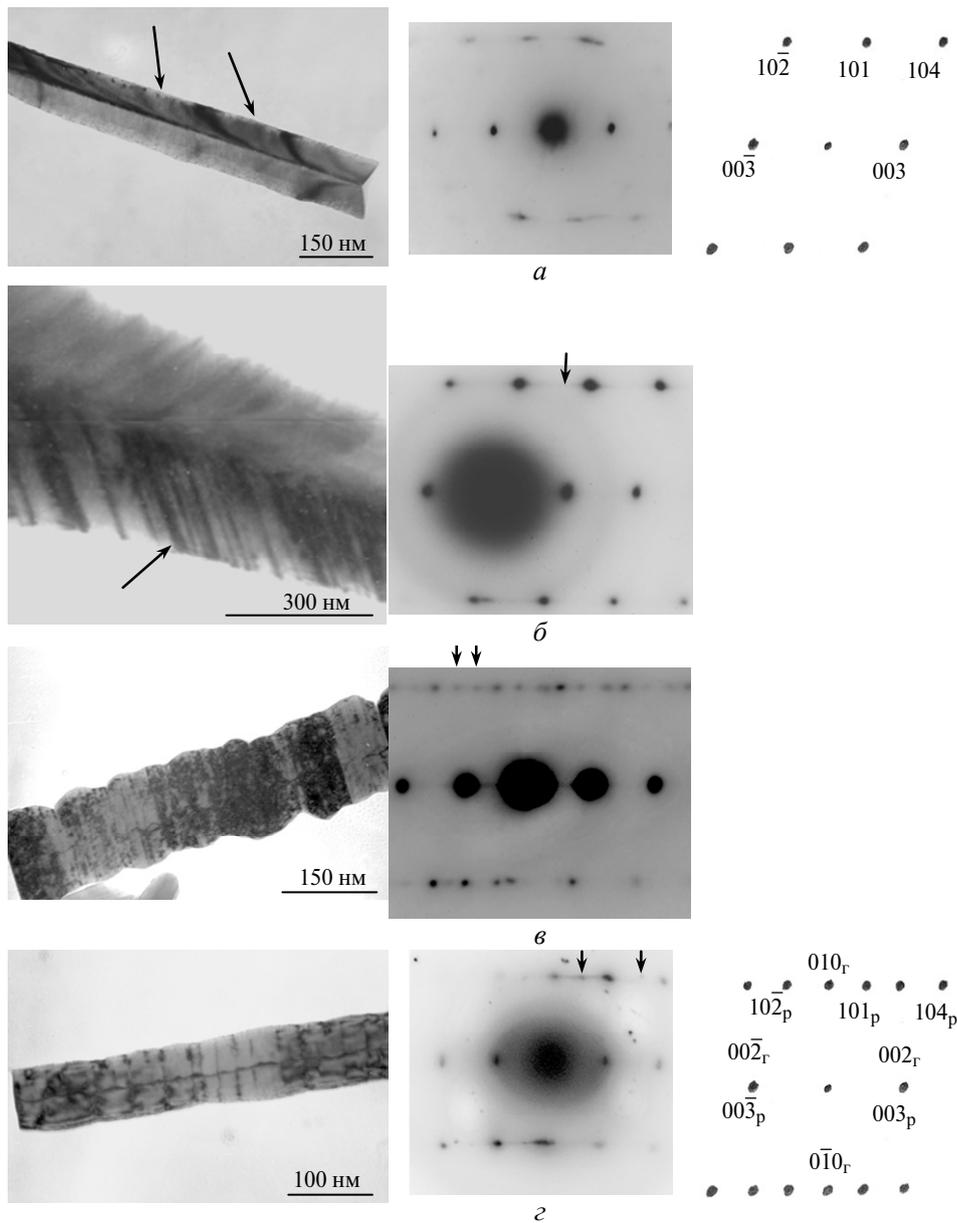
2. С внутренними напряжениями и разориентированными областями. Первое подтверждается наблюдением на электронно-микроскопических изображениях изгибных контуров, являющихся диагностическим признаком наличия напряжений, второе — присутствием на МЭГ узловых рефлексов в форме дужек (рис. 1, а).

3. Составленные в различной степени разупорядоченной в направлении $[001]$ ромбоэдрической фазой BN. На это указывает наблюдение на МЭГ от поверхностей огранки трубок уширения узловых рефлексов в рядах $h0l$ в направлении $[001]$ и наличие сплошных диффузных тяжей между ними, а на электронно-микроскопических изображениях — выявление микрополосчатого контраста, обусловленного наличием базисных дефектов упаковки (рис. 1, б).

После отжига при $\tau = 2$ ч в порошковом образце основная часть трубок являются сильно деформированной и разрушенной. В результате деформации происходит формоизменение трубок по длине, выявляется их изгиб, смещение участков относительно друг друга по плоскости (0001) без нарушения сплошности, что проявляется в появлении ступенек в местах сопряжения поверхностей огранки. При разрушении образуются элементы структуры в форме удлинённых прямоугольных пластин, в том числе и деформированных “гофрированием” (рис. 1, в), а также спаренных пластин в виде фрагментов типа “крыши”. Как и в деформированных трубках, так и в элементах их разрушения методами МЭГ зафиксировано разупорядоченное состояние, обусловленное наличием высокой плотности базисных дефектов упаковки, а также присутствием многослойных политипов (в рядах $h0l$ на фоне тяжей выявлены несистематические точечные отражения). Только в отдельных образцах был идентифицирован политип 9R. Об этом свидетельствует появление между узловыми отражениями в рядах $00l$ и $h0l$ двух точечных отражений, разделяющих расстояние на три равных части (см. рис. 1, в).

После отжига при $\tau = 3-4$ ч в порошковой пробе нитрида бора, наряду с пластинками округлой формы и цилиндрическими трубками BN_r , содержатся также указанные элементы структуры, образованные в результате разрушения трубок. Основная их часть составлена смесью ромбоэдрической и гексагональной фаз в сочетании с многослойными политипами. Оси $[001]$ составляющих фаз являются параллельными, что указывает на кристаллографическую связь между ними (рис. 1, з).

Полученные данные позволяют заключить, что в процессе отжига трубок BN_p в поверхностях их огранки происходит образование базисных дефектов упаковки, формирование многослойных политипов и фазовое превращение в BN_r . Факт возникновения на начальных этапах отжига базисных дефектов упаковки (см. рис. 1, б), а также анализ особенностей МЭГ от двухфазных $(BN_p + BN_r)$ образцов (см. рис. 1, з) свидетельствует о развитии кристаллориентированного перехода $BN_p \rightarrow BN_r$, реализуемого с участием базисного



Типичное электронно-микроскопическое изображение субструктуры (и соответствующие МЭГ), выявляемое в поверхностях огранки nano- и микроразмерных трубок нитрида бора по мере изменения их морфологии и фазового состава с ростом длительности отжига при $T = 1650$ К: монофазное состояние BN_p с напряжениями (*a*, стрелками указаны деформационные изгибные контуры на изображении); разупорядоченное состояние BN_p с высокой плотностью базисных дефектов упаковки (*б*, стрелкой на МЭГ указан сплошной тяж между вытянутыми узловыми отражениями); “гофрированная” пластина с субструктурными дефектами, образованная в результате разрушения исходной ограненной трубки, которая состоит из BN_p и политипа $9R$ (*в*, стрелками на МЭГ указаны рефлексы между узловыми отражениями); пластина с дефектами, состоящая из BN_p в сочетании с многослойными политипами и BN_r (*г*, стрелками на МЭГ отмечены отражения BN_p); для монофазного BN_p (*a*) и смеси BN_p с BN_r (*г*) приведены схемы МЭГ.

скольжения. Причиной пластических сдвигов являются скорее всего напряжения, возникающие в трубках в процессе нагрева из-за сильной анизотропии коэффициента термического расширения (КТР) BN_p . По данным [2], для BN_p величина $\text{КТР} \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ в направлении оси a в интервале 410—1190 К изменяется от $-2,86$ до $-1,51$; для пиролитического нитрида бора, содержащего 75 % BN_p , в интервале 300—1200 К эта величина в направлении a и c составляет $-1,9$ и $43,7$ соответственно. Непосредственным подтверждением возникновения таких напряжений в трубках может служить субструктура с изгибными экстинкционными контурами, выявляемая в поверхностях огранки трубок BN_p (см. рис. 1, a). Указанные напряжения являются также ответственными и за разрушение трубок, поскольку они способствуют генерированию в трубках напряжения растяжения в направлении оси $[0001]$ и сжатия в ортогональном направлении.

Можно предположить, что установленное нами низкотемпературное (в сравнении с данными работы [1]) превращение $\text{BN}_p \rightarrow \text{BN}_r$ обусловлено прежде всего кристалломорфологией и масштабом элементов структуры исходной фазы, способствующих прохождению релаксационных процессов с участием расщепленных дислокаций. Результаты структурных исследований свидетельствуют, что релаксационные структурные превращения в поверхностях огранки трубок проходят в такой последовательности: разупорядочение в направлении $[0001] \rightarrow$ формирование многослойных политипов \rightarrow образование гексагональной фазы BN . Возникающие в трубках межфазные напряжения также будут вносить положительный вклад в общие напряжения, вызванные фактором термической анизотропии, определяющие в конечном итоге разрушение трубок.

1. Solozhenko V. L., Petrusha I. A., Svirid A. A. Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride // High Pressure Research. — 1996. — **15**. — P. 95—103.
2. Дедков В. С., Кабышев А. В., Конусов Ф. В. и др. Свойства пиролитического ромбоэдрического нитрида бора // Неорганические материалы. — 1996. — **32**, № 6. — С. 690—695.

Ин-т проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 18.02.08