

PACS: 81.40.Vw, 61.66.Fn

В.П. Филоненко<sup>1</sup>, В.Н. Хабашеску<sup>2</sup>, В.А. Давыдов<sup>1</sup>, И.П. Зибров<sup>3</sup>,  
В.Н. Агафонов<sup>4</sup>

## ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА НОВЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ В–С–N

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН  
Калужское шоссе, 14, г. Троицк, Московская обл., 142190, Россия  
E-mail: filv@hppi.troitsk.ru

<sup>2</sup>Хьюстонский университет  
г. Хьюстон, США

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН  
г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Университет им. Ф. Рабле  
г. Тур, Франция

*Проведена термобарическая обработка смесей в камерах типа «тороид» при статическом давлении около 8.0 GPa и температуре около 1500 °C. Синтезированные образцы содержали до 80% новой кубической фазы со структурой сфалерита и размерами кристаллитов от долей до единиц микрометров. Изучена структура фазы с помощью электронной микроскопии и рентгенографии. Согласно результатам уточнения по методу Ритвельда состав новой фазы –  $V_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$ , а параметр ее ячейки – 3.655 Å. Не исключается возможность вхождения в решетку до 4% кислорода. Получена хорошая восприимчивость результатов на сферической модификации нитрида углерода с нано- и микро размерами частиц. Доступность исходных компонентов и использование стандартной аппаратуры позволяют нарабатывать большие количества новой фазы для ее всестороннего изучения и определения возможных областей применения.*

### Введение

Многочисленные попытки синтеза тройных алмазоподобных В–С–N-фаз предпринимались после успешного получения кубического нитрида бора, но использование различных прекурсоров и широкого диапазона термобарического воздействия не привело к положительным результатам. Согласно недавним публикациям тройные кубические фазы составов  $BC_xN$  ( $x = 2, 3, 4, 8$ ) удается получить только при очень высоких (20–25 GPa, 2100–2300 K) статических давлениях в многоуансонных аппаратах, алмазных наковальнях с лазерным

нагревом и синтезом в ударных волнах ( $\sim 30$  GPa,  $\sim 3500$  K) [1,2]. Синтез проводился либо из гексагональных фаз соответствующего состава, либо из смесей графита и гексагонального нитрида бора после длительного размола. Максимальные размеры образцов новых фаз не превышали 1 mm, что позволило провести анализ их структуры и измерить микротвердость. Все синтезированные образцы были нанокристаллическими, а их микротвердость оказалась выше, чем у кубического нитрида бора [2,3]. Параметры ячейки тройных кубических  $BC_xN$ -фаз, определенные по рентгеновским данным и из электронных дифракций, не противоречили закону Вегарда для гипотетического твердого раствора алмаза и кубического нитрида бора. Однако наноразмерность структурных составляющих не исключает спекуляций в интерпретации экспериментальных результатов, а высокие термобарические параметры синтеза тройных фаз затрудняют проведение повторных экспериментов.

При использовании в качестве исходных компонентов смесей наносферической модификации нитрида углерода со стехиометрией  $C_3N_4$  и бора тройную B–C–N-фазу с кубической структурой удалось синтезировать при достаточно низких термобарических условиях ( $\sim 8$  GPa,  $\sim 1500^\circ\text{C}$ ). Она кристаллизуется в пространственной группе  $F-43m$ , а параметр ячейки этой фазы почти на 1% больше ячейки кубического нитрида бора. По результатам уточнения структуры новая фаза может содержать до 25% атомов углерода, который замещает в узлах решетки азот и бор [4].

Целью настоящей работы было развитие данного направления синтеза тройных фаз, наработка материала и его всестороннее изучение.

### Методика эксперимента

В экспериментах по синтезу использовали нитрид углерода стехиометрического состава  $C_3N_4$ , который синтезировали из цианурхлорида и нитрида лития по технологии, описанной в [5,6]. В зависимости от режимов синтеза получали частицы нитрида углерода различных размеров и морфологии. Частицы сферической модификации  $C_3N_4$  представляли собой многослойную структуру графитоподобного нитрида углерода с межплоскостным расстоянием  $3.415 \text{ \AA}$  [7]. Порошки нитрида углерода смешивали с коммерческим порошком бора, имевшим размеры частиц  $1\text{--}10 \text{ \mu m}$  и чистоту не менее 99.8%. Образцы для синтеза подготавливали троекратной перетиркой смесей в ацетоне с последующим просушиванием и формованием в металлической пресс-форме.

Термобарическую обработку формовок диаметром 5 mm и высотой 3 mm проводили в камерах высокого давления типа «тороид» [8], в которых ячейку высокого давления из литографского камня сжимали между двумя профилированными наковальнями из твердого сплава. Схема снаряжения ячейки высокого давления и методика синтеза даны в работе [4]. Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр AXS (BRUKER), а съемку для уточнения структуры проводили на дифрактометре STADI-P (STOE) с излучением  $Cu K_{\alpha_1}$ . Изучение микроструктуры и элементного ана-

лиза осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 с EDX-анализатором и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEM2010 с EDS-анализатором.

### Результаты и обсуждение

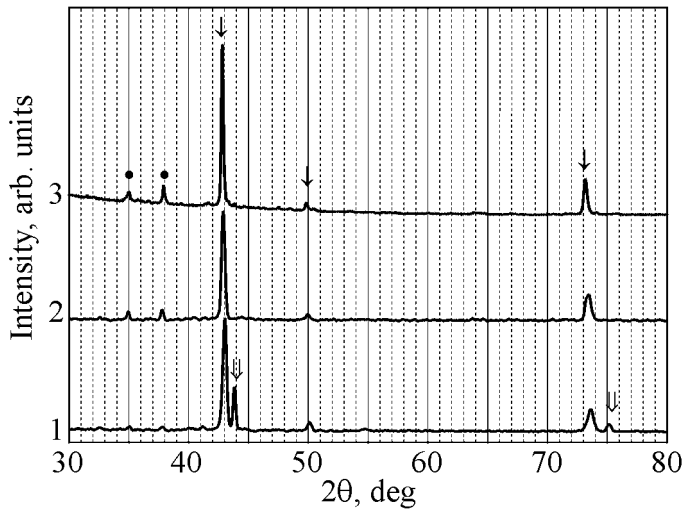
Ранее при термобарической обработке смесей наносферической модификации нитрида углерода и бора было установлено, что в зависимости от состава и режимов синтеза в системе формировались карбиды бора, фазы нитрида углерода, графит, алмаз и тройные соединения [4]. Использование оптимальных составов смесей  $C_3N_4$  с 35–45% бора и  $P$ – $T$ -параметров ( $\sim 8.0$  GPa, 1500–1650°C) гарантировало получение в образцах высокого содержания новой алмазоподобной фазы. Эта фаза имела структуру сфалерита (пространственная группа  $F-43m$ ), т.е. ее пики на дифрактограмме соответствовали кубическому нитриду бора, но параметр решетки был больше приблизительно на 1%. Следует отметить, что во всех полученных образцах, в которых кубическая B–C–N-фаза являлась основной, присутствовал также карбид бора  $B_{13}C_2$ , а отдельные образцы содержали до 10% фаз с гексагональной симметрией.

В настоящей работе был проведен цикл экспериментов с несколькими партиями нитрида углерода, которые отличались размером сферических частиц от 50 nm до 10  $\mu m$ . По результатам спектрального анализа наносферы нитрида углерода содержали до 10% кислорода, а с увеличением размеров частиц  $C_3N_4$  до микронных его количество снижалось до 3–5%. Кислород находился на поверхности частиц в виде адсорбированных молекул или химически связанных групп. Наличие кислорода в исходных смесях обуславливало образование оксида бора, который находился при выбранных  $P$ – $T$ -параметрах синтеза в жидком состоянии и мог оказывать значимое влияние на фазообразование.

Эксперименты проводили на смесях  $C_3N_4$  с 40% бора при давлении 8.0 GPa, но с варьированием температуры нагрева и времени выдержки. После синтеза из ячеек высокого давления извлекали компакты диаметром около 4 и высотой около 2.5 mm. Эти компакты подвергали кипячению для удаления из их объема оксида бора. Во время кипячения компакты распадались на несколько частей, которые затем легко перетирались в порошок светло-серого цвета с бордовым оттенком. С помощью метода рентгенографического анализа было установлено, что при увеличении исходных размеров частиц нитрида углерода количество тройной кубической фазы в образцах изменялось незначительно и сохранялось на уровне 70–80%.

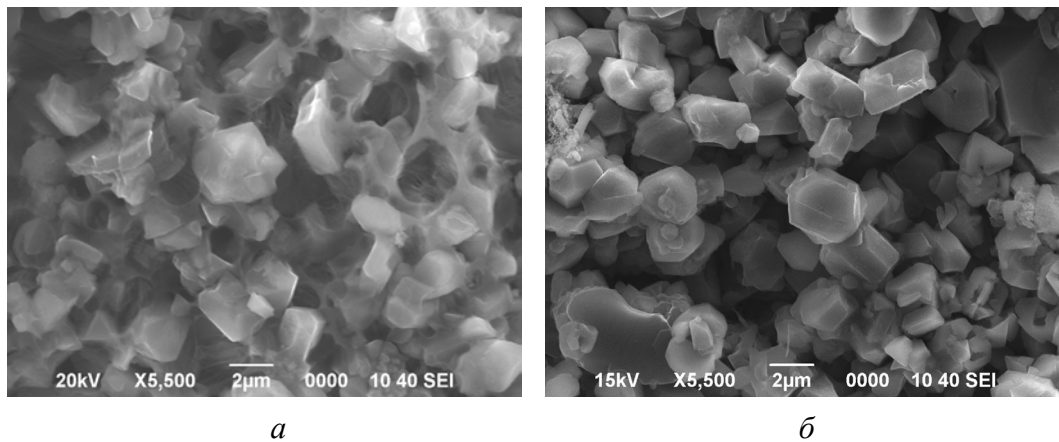
Основное обнаруженное отличие заключалось в том, что после термобарической обработки смесей с наносферическим нитридом углерода второй фазой в образцах был карбид бора, а при использовании микронных частиц  $C_3N_4$  кроме карбида бора в нескольких образцах было зафиксировано появление алмаза (рис. 1). Вероятно, высокая локальная концентрация атомов

углерода, необходимая для образования алмазного зародыша, легче достигается при разложении микронных частиц нитрида углерода. Размеры же частиц синтезированной тройной фазы в основном зависели от времени выдержки, увеличение которой с единиц до десятков секунд приводило к переходу В–С–N-кристаллов из субмикронного диапазона в микронный.



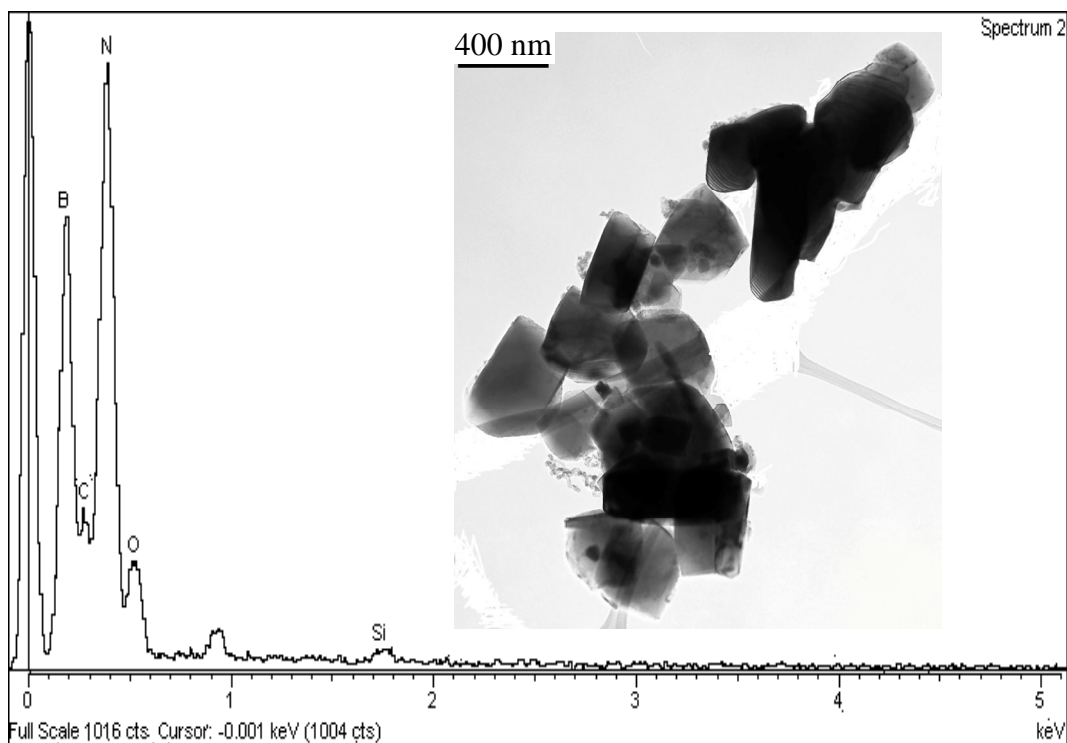
**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов после термобарической обработки смесей  $0.6\text{C}_3\text{N}_4 + 0.4\text{B}$ : 1 –  $\text{C}_3\text{N}_4$  микро, 8.0 GPa, 1650°C, 15 s; 2 –  $\text{C}_3\text{N}_4$  микро, 8.0 GPa, 1500°C, 10 s; 3 –  $\text{C}_3\text{N}_4$  нано, 8.0 GPa, 1500°C, 3 s; ↓ – cBCN, ↑ – алмаз, • –  $\text{B}_{13}\text{C}_2$

На сколах образцов непосредственно после синтеза видно, что кристаллы окружены аморфной пленкой оксида бора (рис. 2,*а*). После его удаления кипячением образцов в дистиллированной воде проявляется достаточно совершенная огранка кристаллов с микронными размерами частиц (рис. 2,*б*). В то же время частицы тройной фазы с субмикронными размерами имели уплощенную форму и неявную огранку. Морфологические особенности частиц В–С–N-фазы разного размера связаны с тем, что ее синтез идет практически из элементов (нитрид углерода при параметрах синтеза разлагается) и рост кристаллов определяется диффузионным транспортом атомов бора от поверхности его частиц к растущим граням тройной фазы.



**Рис. 2.** Микроструктура компактов, содержащих около 80% кубической В–С–N-фазы: *а* – после синтеза, *б* – после синтеза и кипячения

Микроспектральный анализ синтезированных образцов после кипячения показал, что полностью удалить кислород из образцов не удается, а его интегральное содержание составляло 3–4%. Поэтому для уточнения элементного состава кристаллов новой кубической фазы их изучали с помощью ТЕМ. Спектральный анализ проводили на кристаллах после идентификации картин их электронной дифракции. Средние значения содержания основных элементов в кристаллах с кубической сингонией по результатам семи измерений составили, ат. %: бор – 45,4, азот – 36,8, углерод – 10,7, кислород – 6,6, а суммарное количество других элементов не превышало 0,5%. Следует учитывать, что изучаемые кристаллы имели субмикронные размеры (рис. 3), а некоторое количество кислорода могло находиться на их поверхности в составе хемсорбированных групп. Но все же установленное содержание кислорода достаточно высоко, и можно предположить, что он входит и в решетку изучаемой фазы.



**Рис. 3.** Вид кристаллов кубической B–C–N-фазы и их характерный спектр по результатам TEM/EDS

Анализ рентгеновского спектра порошкового материала после кипячения и растирки нескольких образцов, синтезированных в идентичных условиях, показал, что имеющиеся на дифрактограмме пики второй фазы принадлежали известному карбиду бора  $B_{13}C_2$ , что дало возможность провести уточнение параметров новой кубической B–C–N-фазы с использованием метода Ритвельда и пакета программ GSAS [9]. При расчетах были зафиксированы координаты атомов и тепловые параметры для  $B_{13}C_2$ , взятые из работы [10].

Согласно результатам уточнения параметр ячейки тройной кубической фазы составил 3.655 Å. Расчетный состав фазы –  $\text{BC}_{0.151}\text{N}_{1.027}$ , но в соответствии с доверительным интервалом максимальное содержание углерода в фазе может соответствовать формуле  $\text{BC}_{0.288}\text{N}_{1.027}$ . Атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции, как в кубическом нитриде бора, а углерод распределяется между этими позициями, частично замещая и бор, и азот. Некоторые данные по уточнению приведены в таблице.

Таблица

Результаты уточнения структуры В–С–N-фазы по методу Ритвельда

Формула	$\text{B}_{0.918}\text{C}_{0.139}\text{N}_{0.943}$
Пространственная группа	$F-43m$
$Z$	4
$a, \text{Å}$	3.65515(3)
$V, \text{Å}^3$	48.833(1)
Плотность, $\text{g/cm}^3$	3.375
$R_F$	0.0575
$R_P$	0.033
$R_{WP}$	0.0429
$d$	1.064

Поскольку элементный анализ образца в целом (SEM/EDX) и отдельных кристаллов кубической фазы (TEM/EDS) показал наличие в них кислорода, была предпринята попытка уточнения структуры с его учетом. Оказалось, что кислород не может замещать бор в позиции (0, 0, 0), поскольку для этого случая было получено отрицательное значение занятости. А в позиции азота (0.25, 0.25, 0.25) кислород находиться может. Согласно результатам уточнения его количество в образце составляет около 4%. Введение в структуру кислорода слабо влияет на значения параметров уточнения, но доверительные интервалы при этом увеличиваются в 3–4 раза. Поэтому вопрос о наличии кислорода в составе остается открытым и требует проведения дополнительных анализов, хотя его присутствием легче объяснить значительное увеличение параметра ячейки новой фазы по сравнению с кубическим нитридом бора. Следует также отметить, что в работе [11] после синтеза при давлении 7.5 GPa и температуре 1700°C обнаружены нанокристаллы гексагонального нитрида бора, в которых около половины атомов азота были замещены кислородом и углеродом.

Анализ результатов других коллективов по синтезу тройных фаз при высоких  $P$ – $T$ -параметрах показывает и сложность самих экспериментов, и неоднозначность трактовки результатов [1–3]. Так, в работе [3] для соединения  $c\text{BC}_2\text{N}$  приводится параметр решетки 3.642(2) Å, но в работе [1] для фазы такого состава дается параметр решетки 3.600(10) Å, а в работе [2] – 3.595(7) Å. Использование авторами различных методов получения исходных материа-

лов, аппаратуры и режимов привели в итоге к крайне запутанной ситуации. Заявлены различные составы тройных фаз –  $BC_2N$ ,  $BC_3N$ ,  $BC_4N$  и  $BC_8N$ . По рентгеновским данным в работах [1,3] обосновывается статистическое распределение всех атомов по узлам решетки, а в работе [2] утверждается, что тройные фазы имеют структуру сфалерита. В основном же заключения о составе фаз и характере связей в полученных соединениях базируются на результатах спектральных анализов. Но здесь следует учитывать, что высокая погрешность спектральных методов в определении количественного содержания легких элементов усугубляется тем, что анализируются не отдельные кристаллы, а наноструктурные монолитные образцы. Наличие в таких образцах некоторого количества наночастиц алмаза и(или) кубического нитрида бора исключить нельзя, и это может быть главной причиной нестыковки экспериментальных данных и сложностей в их интерпретации.

В настоящей работе для сбора рентгеновских данных использовали двухфазный порошковый материал, что увеличило погрешность при уточнении структурных параметров. Кроме этого, мы пока не можем однозначно утверждать, что новая фаза имеет строгий стехиометрический состав, поскольку в нескольких образцах, содержащих в качестве второй фазы алмаз, отмечалось незначительное уменьшение параметра решетки тройной фазы. Из этого следует необходимость синтеза новых образцов и выделения монофазы для проведения рентгеновских и спектральных исследований. Но изложенные выше экспериментальные результаты позволяют утверждать, что нами фактически получена новая алмазоподобная фаза со структурой сфалерита, в которой часть атомов бора замещена углеродом, а часть атомов азота – углеродом и, возможно, кислородом. Формирование этой фазы идет при давлениях около 8.0 GPa в достаточно узком температурном интервале. При синтезе опробованы различные схемы снаряжения и установлены режимы нагрева, не требующие дополнительной герметизации образцов для предотвращения значимого оттока летучих компонентов из реакционного объема. На различных партиях наносферического нитрида углерода получены воспроизводимые результаты по максимальному (до 80%) выходу новой фазы и ее составу. Параметр решетки B–C–N(O)-фазы сохраняется после спекания синтезированного порошка в  $P$ – $T$ -условиях, близких к режимам получения. Абразивная износостойкость таких образцов близка к коммерческим инструментальным материалам из плотных форм нитрида бора (ПТНБ, Гексанит-Р).

Использование для синтеза тройной фазы стандартной оснастки высокого давления, доступных исходных компонентов и простых схем сборки позволяет нарабатывать материал в достаточно больших объемах. Параметры получения новой фазы приблизительно совпадают с режимами синтеза алмазных поликристаллов типа карбонадо, которые производились в промышленных условиях. Поэтому на данном этапе задачами исследования являются отработка методик очистки тройной фазы от дополнительных компонентов

и уточнение на монофазных образцах ее структуры, элементного состава и физико-механических характеристик для определения возможных областей применения.

### Заключение

1. Новая алмазоподобная В–С–N-фаза синтезирована из смесей сферической модификации нитрида углерода со стехиометрией  $C_3N_4$  и порошкового бора. Относительно низкие параметры ее получения (8.0 GPa, 1500°C) позволяют использовать промышленную оснастку и аппаратуру.

2. Согласно уточнению по рентгеновским данным состав новой фазы –  $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$ , а параметр ее ячейки составляет 3.655 Å. Она имеет структуру кубического нитрида бора, в которой атомы азота и бора частично замещены атомами углерода. Не исключается возможность вхождения в решетку до 4% кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF), грант RUE-2894-T1-07.

1. *F. Langenhorst, V.L. Solozhenko*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 5183 (2002).
2. *Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen et al.*, J. Mater. Res. **17**, 3139 (2002).
3. *V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1385 (2001).
4. *V.P. Filonenko, V.N. Khabashesku, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov*, Inorg. Mat. **44**, 395 (2008).
5. *V.N. Khabashesku, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave*, Chem. Mater. **12**, 3264 (2000).
6. *V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, J.L. Zimmerman*, Patent US 6428762 (2002).
7. *J.L. Zimmerman, R. Williams, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave*, Nano Letters **1**, 731 (2001).
8. *L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov*, High Temp.–High Press. **9**, 637 (1977).
9. *A.C. Larson, R.B. Von Dreele*, Los Alamos Nat. Lab., Report N LA-UR-86-748 (1987).
10. *G. Will, K.H. Kossobutzki*, J. Less-Com. Met. **47**, 43 (1976).
11. *L.A. Garvie, H. Hubert, P. Rez, P.F. McMillan, P. Buseck*, J. All. Comp. **290**, 34 (1999).

*V.P. Filonenko, V.N. Khabashesku, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov*

### PROSPECTS FOR SYNTHESIS OF NEW DIAMOND-LIKE PHASES IN THE B–C–N SYSTEM

Thermobaric treatment of the mixtures has been carried out in a toroid-type chambers under the static pressure of 8.0 GPa and temperature of about 1500°C. The synthesized samples contained up to 80% of new cubic phase possessing the sphalerite-type structure



for the crystallite sizes ranging from the tenth of a micron to several micrometers. The phase structure has been studied by electron microscopy and powder X-ray diffraction methods. According to the results of Rietveld refinement the composition of new phase is  $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$  with the unit cell parameter of 3.655 Å. The inclusion of up to 4% oxygen into this cell is not to be ruled out. The results have been reproduced with the use of spherical modification of carbon nitride having both nano- and microscale particle sizes. The availability of precursors and use of standard high-pressure set up enable scale-up synthesis of the new phase in large quantities for in-depth studies of the properties and potential fields of application.

**Fig. 1.** XRD patterns of the samples after thermobaric treatment of mixtures  $0.6C_3N_4 + 0.4B$ : 1 –  $C_3N_4$  micro, 8.0 GPa, 1650°C, 15 s; 2 –  $C_3N_4$  micro, 8.0 GPa, 1500°C, 10 s; 3 –  $C_3N_4$  nano, 8.0 GPa, 1500°C, 3 s; ↓ – cBCN, ↓↓ – diamond, • –  $B_{13}C_2$

**Fig. 2.** SEM images of samples with 80% of cubic B–C–N phase: *a* – after synthesis, *b* – after synthesis and boiling

**Fig. 3.** TEM images and EDS spectra of cubic B–C–N phase