

**СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТО И АЛМАЗОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ В-С-N ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Филоненко В.П., Зибров И.П.

*Институт физики высоких давлений РАН,
г. Москва, Россия, E-mail: filv@hppi.troitsk.ru*

Интерес к синтезу в системе бор-углерод-азот обусловлен возможностью получения новых материалов с уникальными свойствами. Частицы с гексагональной симметрией могут использоваться в качестве полупроводников, люминофоров, резисторов. Алмазоподобные кристаллы имеют перспективы применения в области инструментальных материалов, поскольку они могут превосходить кубический нитрид бора по твердости, а алмаз по температурной устойчивости. Данная работа посвящена изучению условий формирования в системе В-С-N графито и алмазоподобных кристаллов, их структурным особенностям и некоторым характеристикам.

Исходными материалами для синтеза служили порошковые смеси кристаллического или рентгеноаморфного бора с меламином ($C_3N_6H_6$) или нитридом углерода стехиометрического состава C_3N_4 . Содержание бора в смесях составляло 25-50 % по массе. Термобарическую обработку проводили в камерах «тороид» (диапазон давлений от 4 до 12 ГПа и температур 800 – 1500 °С). Для рентгеновского анализа образцов использовали дифрактометры BRUKER AXS и HUBER. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-2100.

Нитрид углерода и меламин разлагаются под давлением при температурах выше 700 °С с кристаллизацией в рабочем объеме углеродной фазы. В смесях с бором образующаяся при деструкции флюидная азотсодержащая фаза активно взаимодействует с поверхностью его частиц. Было установлено, что во всем диапазоне использованных давлений на начальном этапе формируются пластинчатые кристаллы графитоподобной фазы с базовой решеткой гексагонального нитрида бора. Такая структура может трансформироваться в алмазоподобную при термобарических параметрах, достаточных для активации перехода.

При температурах 800 – 1000 °С формируются дефектные частицы графитоподобной фазы с наноразмерной толщиной (рис. 1а). Повышение температуры синтеза до 1500 °С приводит к росту частиц в базовой плоскости до нескольких микрометров (рис. 1б) и трехмерному упорядочению их структуры. Элементный (SEM EDX) анализ нескольких десятков частиц из различных образцов показал, что они содержат практически равные атомные количества бора и азота, а количество углерода в них может достигать 10 ат. %.

По результатам рентгеновского анализа пяти образцов среднее расстояние между базисными плоскостями в частицах графитоподобной фазы (hBC_xN) составило 0.33743 ± 0.00008 нм. Но, уширение линии 002 на дифрактограммах не позволило провести уточнение ее структуры с помощью метода Ритвелда. Электрические характеристики частиц hBC_xN оказались принципиально отличными от гексагонального нитрида бора, являющегося диэлектриком. Было установлено, что с ростом размеров кристаллов и совершенства их структуры удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре возрастает на несколько порядков с единиц Ом-см до десятков кОм-см [1]. Формально hBC_xN фазу можно отнести к вырожденным полупроводникам с широким спектром примесных уровней, связанных с различными точечными (замещение атомов бора и азота углеродом, вакансии) и линейными (дислокации) дефектами в монослое.

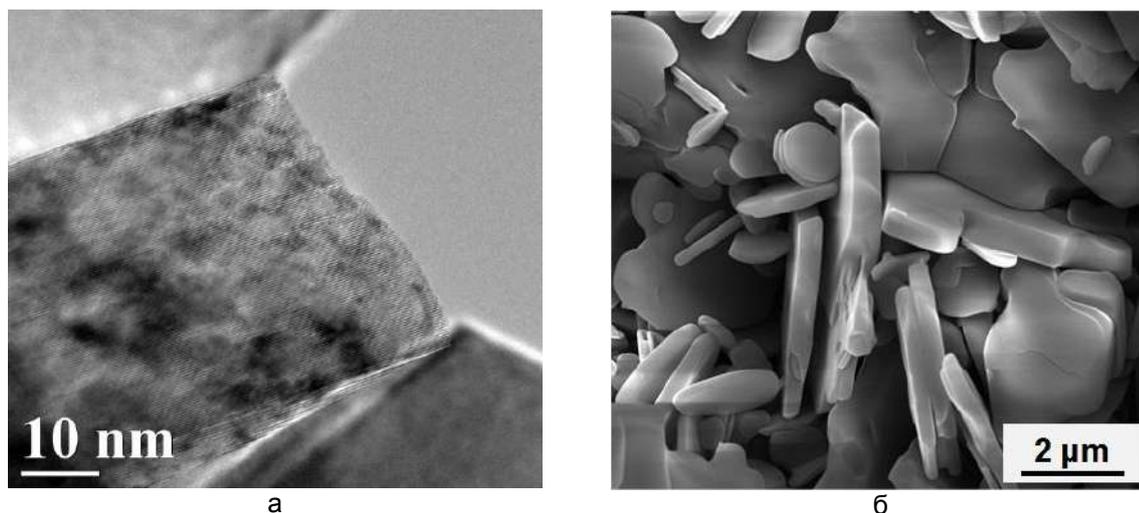


Рисунок 1 – Структура и морфология кристаллов графитоподобной hBC_xN фазы, синтезированной из смеси бора с меламинам:
 а – частицы с наноразмерной толщиной (синтез при 5 ГПа, 1100 °С, 30 сек.);
 б – морфология частиц, полученных при 5 ГПа, 1400 °С, 20 сек.

Алмазоподобные sBC_xN монокристаллы образуются при трансформации решетки графитоподобных частиц без дополнительного введения в исходные смеси активаторов фазового перехода. При варьировании термобарических параметров были получены частицы с размерами от 0.05 до 5 мкм. Алмазоподобная фаза имеет структуру сфалерита (ПГ $F4-3m$). В случае использования для синтеза меламина параметр решетки близок к кубическому нитриду бора, а из смесей бора с нитридом углерода формируются кристаллы, элементарная ячейка которых увеличивается до 1%. Морфология и размеры частиц (Рис. 2) зависит как от исходного состава смесей, так и от P-T параметров их синтеза.

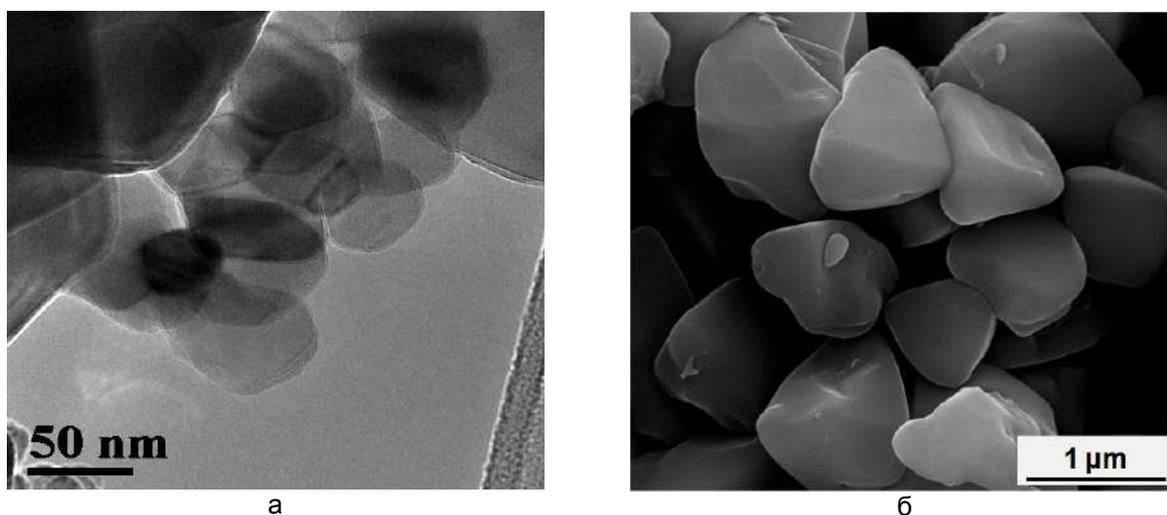


Рисунок 2 – Морфология частиц алмазоподобной фазы:
 а – синтез из смеси бора с C_3N_4 (12 ГПа, 1400 °С, 10 сек.);
 б – синтез из смеси бора с меламинам (8 ГПа, 1500 °С, 20 сек.)

Уточнение структуры алмазоподобной фазы по рентгеновским данным [2] показало, что атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции, как и в кубическом нитриде бора, а углерод статистически распределяется между этими позициями, замещая бор и азот. Установлено, что параметр решетки кристаллов sBC_xN изменяется. Его максимальное значение (3.65515 Å) было получено при использовании для синтеза наносферической модификации C_3N_4 , содержащей около 15% хемсорбированного кислорода. В этом случае состав тройной фазы соответствует формуле - $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$.

Введение в программу уточнения структуры кислорода показало, что он может находиться только в позициях азота, а его количество составляет около 4%. Алмазоподобные порошки были синтезированы из смесей с различным содержанием бора и азота. На основании результатов их рентгеновского анализа показано, что для замещения кислородом позиций азота необходимо выполнение следующих условий: высокое парциальное давление кислорода в реакционном объеме ячейки при одновременном дефиците азота по отношению к бору. Так при синтезе из смесей нитрида углерода с низким содержанием бора (25%) из-за избытка азота в реакционном объеме кислород практически не входит в решетку ($a=3.619 \text{ \AA}$), в то время как параметр алмазоподобной фазы из смеси с 50% бора существенно выше и составляет 3.652 \AA . Сильное смещение пиков на дифрактограммах порошков показано на рисунке 3.

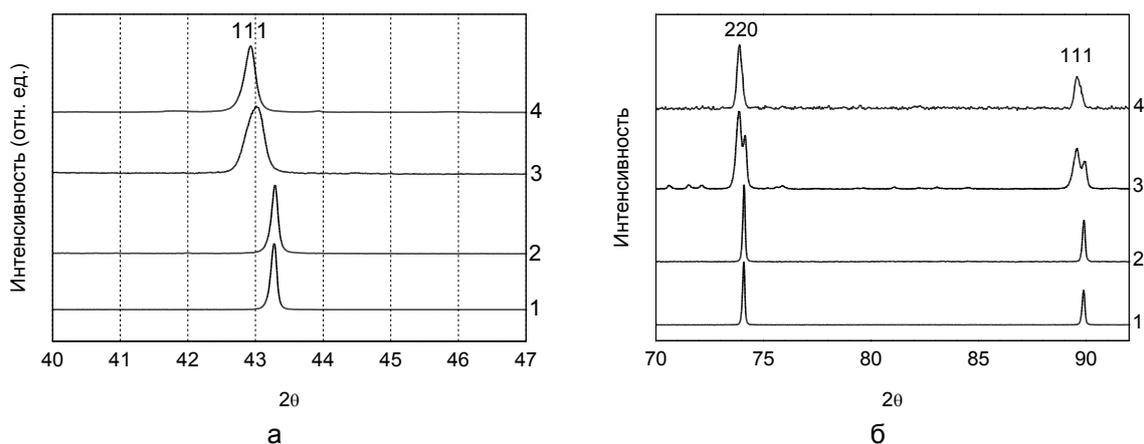


Рисунок 3 – Дифрактограммы алмазоподобных $BC_xN(O_y)$ порошков
 а – смеси бора с нитридом углерода, б – смеси бора с меламином (1- эталонный порошок cBN, 2 – смесь с 25% бора, 3 – смесь с 35% бора, 4 – смесь с 50% бора)

Таким образом, микрокристаллы графито- и алмазоподобной BC_xN фазы можно синтезировать в условиях, позволяющих проводить массовую наработку материалов. Содержание углерода в этих фазах может достигать 10%. Он гомогенно распределен в узлах решетки, замещая бор и азот. Значимое увеличение параметра решетки алмазоподобных частиц связано с наличием в узлах решетки кислорода, который может находиться только в позициях азота.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант - 17-02-01285 А.

Список литературы:

1. Filonenko V. P., Zibrov I. P., Davydov V. A., Sidorov V.A. and Trenikhin M. V. Inorganic Materials. -2014.-V. 50. - № 4. -P. 349–357.
2. Filonenko V. P., Davydov V. A., Zibrov I. P., Agafonov V. N., Khabashesku V. N. Diam. & Relat. Mater. -2010. -B. 19. -P. 541–544.