

УДК 539.893: 548.33

ГЕТЕРО-ГРАФЕНОВАЯ И ГЕТЕРО-АЛМАЗНАЯ ФАЗЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ В - С - N ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.П. Филоненко, И.П. Зибров, В.А. Сидоров, М.В. Тренихин¹

Институт физики высоких давлений РАН,

142190, Троицк, Калужское ш., 14

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН*

644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

filv@hppi.troitsk.ru

Аннотация: Изучено фазообразование в системе $B-C-N$ при термобарической обработке смесей нитрида углерода или меламина с бором. Установлено, что в диапазоне давлений 4–8 ГПа сначала формируются частицы гетеро-графеновой фазы, решетка которых затем может трансформироваться в кубическую. Гетеро-графеновая и гетеро-алмазная фазы имеют базовую структуру нитрида бора, в узлах решетки которой гомогенно распределено около десяти атомных процента углерода, замещающего бор и азот. Предложенная методика позволяет синтезировать нано- и микроразмерные частицы BCN фаз.

Ключевые слова: высокие давления, гетеро-графеновая фаза, гетеро-алмазная фаза, нитрид углерода.

1. Введение

Работы по синтезу различных фаз в системе $B-C-N$ связаны с возможностью получения новых материалов с уникальными свойствами. Можно ожидать, что тройные соединения с гексагональной и кубической симметрией будут использоваться в качестве широкозонных полупроводников и люминофоров. Сверхтвердые гетеро-алмазные BCN фазы перспективны как инструментальные материалы, поскольку они могут превосходить кубический нитрид бора по твердости, а алмаз по температурной устойчивости. Попытки получения алмазоподобных тройных фаз предпринимались с 70х годов прошлого века, но наибольший всплеск активности наблюдался в начале нынешнего столетия. Большое число публикаций посвящено пленочным методам формирования тройных BCN соединений, но в этом случае не удается получить упорядоченную кристаллическую структуру. Об успешном синтезе кристаллических BCN фаз с высоким содержанием углерода (BC_2N , BC_4N) при давлениях более 20 ГПа сообщалось в нескольких публикациях [1, 2]. Полученные образцы представляли собой монолитные наноструктурированные материалы объемом около 1 мм³, что затрудняло проведение анализа. Поэтому не исключен вариант, что были синтезированы не BCN фазы, а высокодисперсные смеси алмаза и кубического нитрида бора.

В работе [3] рассмотрены результаты термобарической обработки смесей бора с нитридом углерода при давлении около 8,0 ГПа. Новая кубическая BCN фаза впервые была получена в виде индивидуальных

кристаллов микронного диапазона. Следует также отметить, что имеется несколько публикаций по синтезу в условиях высоких давлений и температур графитоподобных BCN фаз [4, 5]. Но, представленные в них данные весьма противоречивы. В частности, очень сильно отличается элементный состав кристаллов.

Данная работа освещает особенности формирования гетерографеновой фазы и трансформации ее структуры в алмазоподобную. Предлагаемая методика заключается в использовании метастабильных в условиях синтеза компонентов – нитрида углерода (C_3N_4) или меламина ($C_3N_6H_6$). Изучены возможности получения наноразмерных кристаллов, а также крупных графитоподобных частиц с упорядоченной структурой, которые могли бы в будущем использоваться для отделения гетерографеновых монослоев.

2. Методика эксперимента

Исходными материалами для термобарической обработки были порошковые смеси кристаллической β -фазы бора с меламином или нитридом углерода. Нитрид углерода стехиометрического состава C_3N_4 был синтезирован В.Н. Хабашеску [6]. По результатам анализа размеры частиц кристаллического бора составляли 1–10 μm . Основной примесью в использованных компонентах был кислород. По результатам элементного анализа его содержание в боре, меламине и нитриде углерода составило соответственно $\approx 0,3$, $\approx 0,5$ и 10–15 ат. % (в зависимости от размера частиц C_3N_4). Смеси для синтеза готовили трехкратной перетиркой в ацетоне. Содержание бора в смесях составляло 40–50% по массе. Сформованные таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм, помещались в ячейку высокого давления из литографского камня. Синтез проводили в камерах типа «тороид» при давлениях от 4,0 до 8,0 ГПа и температурах 900–1500°C. Более подробное описание экспериментального оснащения и процедуры синтеза дано в работе [7].

Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр BRUKER AXS с двухкоординатным детектором. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 с EDX анализатором и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение на решетке 0,14 нм).

3. Результаты и обсуждение

Нитрид углерода и меламин разлагаются под давлением при температурах выше 700°C с кристаллизацией в рабочем объеме углеродной

фазы. При этом азот и водород находятся под давлением в форме флюидов. В смесях флюидная азотсодержащая фаза активно взаимодействует с поверхностью частиц бора. Было установлено, что во всем диапазоне использованных давлений на начальном этапе формируются округлые пластинчатые кристаллы с базовой решеткой гексагонального нитрида бора. Такая структура может трансформироваться в алмазоподобную при термобарических параметрах, достаточных для активации перехода. При выбранном соотношении компонентов в образцах кроме графито и алмазоподобной фаз фиксировалось наличие карбида бора. На рис. 1 а показана схема снаряжения ячейки высокого давления и зоны образца с различной степенью перехода в алмазоподобную фазу. Из дифрактограмм, представленных на рис. 1 б, видно, что при малом времени выдержки в центральной зоне образца сохраняется графитоподобная фаза ($hBCN$), а в периферийной зоне, близкой к нагревателю, фазовый переход в алмазоподобную структуру ($cBCN$) в основном завершается.

Размеры кристаллов графитоподобной фазы зависят в первую очередь от температуры синтеза. При температурах 900–1000°C формируются дефектные частицы с наноразмерной толщиной (см. рис. 2). Повышение температуры синтеза до 1500°C приводит к росту частиц в базовой плоскости до нескольких микрометров 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 среднее количество углерода в них составило около 10 ат. %.

Согласно TEM EDS анализу среднее содержание углерода в кристаллах было почти в два раза ниже. Значимое различие SEM и TEM результатов связано, по-видимому, с высокой погрешностью количественного анализа легких элементов, имеющих близкие функции рассеяния. На всех спектрах графитоподобных частиц присутствовал кислород, содержание которого было в два-три раза ниже в сравнении с количеством углерода. Среднее расстояние между базисными плоскостями, рассчитанное из рентгеновских данных по пяти образцам гетеро-графеновой фазы с упорядоченной структурой, составило $0,33743 \pm 0,00008$ нм. При этом TEM анализ показал имеющиеся значимые отличия этого расстояния для частиц в одном образце, что может быть связано с температурным градиентом в ячейке и локальными условиями роста, определяющими размер частиц и их дефектность (см. рис. 3).

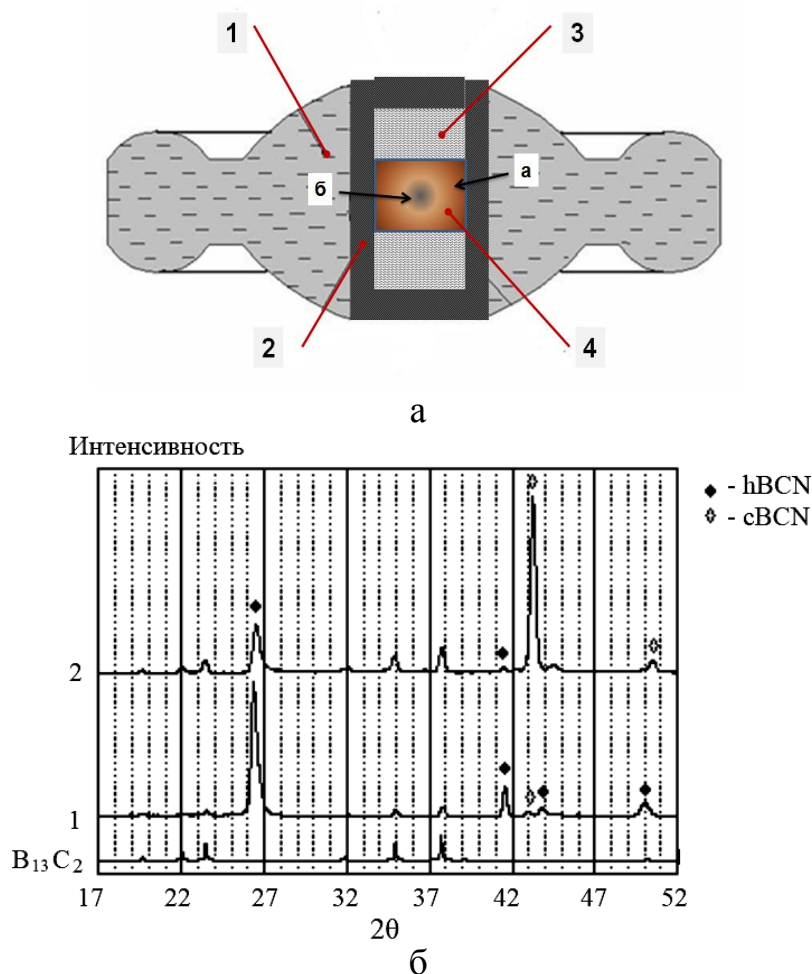


Рис. 1. а – схема снаряжения ячейки высокого давления : 1 – контейнер из литографского камня, 2 – графитовый нагреватель, 3 – керамические шайбы, 4 – образец; б – дифрактограммы образца, синтезированного при давлении 8,0 ГПа, температуре 1500°С и времени выдержки 7 сек. (1 – дифрактограмма порошка из зоны «б», 2 – дифрактограмма порошка из зоны «а»).

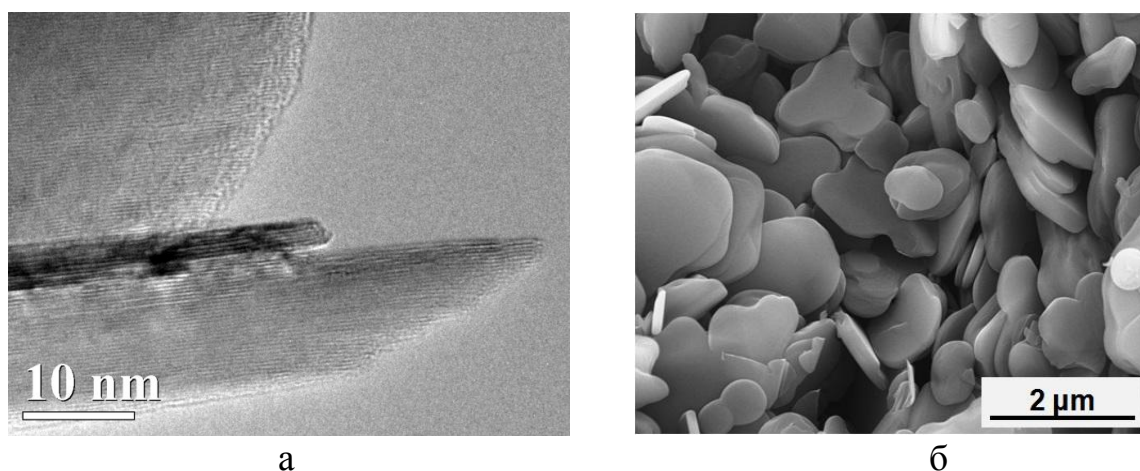


Рис. 2. Структура частиц графитоподобной фазы, полученной из смеси бора с меламинам: а – частицы с наноразмерной толщиной (синтез при давлении 5,0 ГПа и 900°С), б – морфология частиц, полученных при давлении 5,0 ГПа и 1500°С .

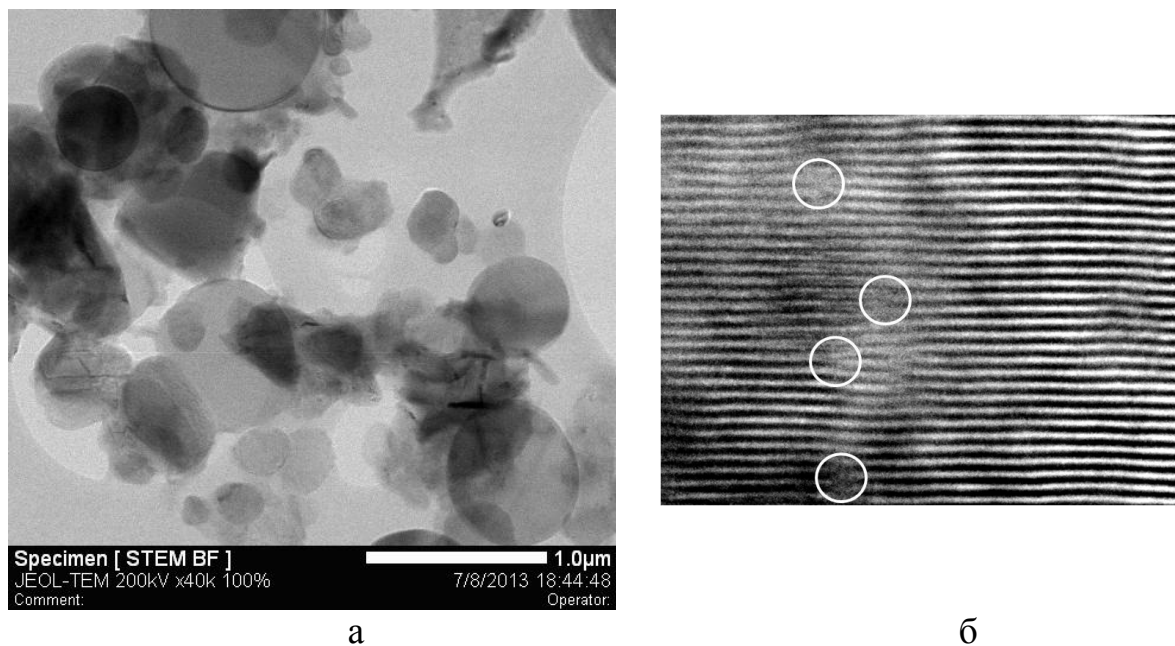
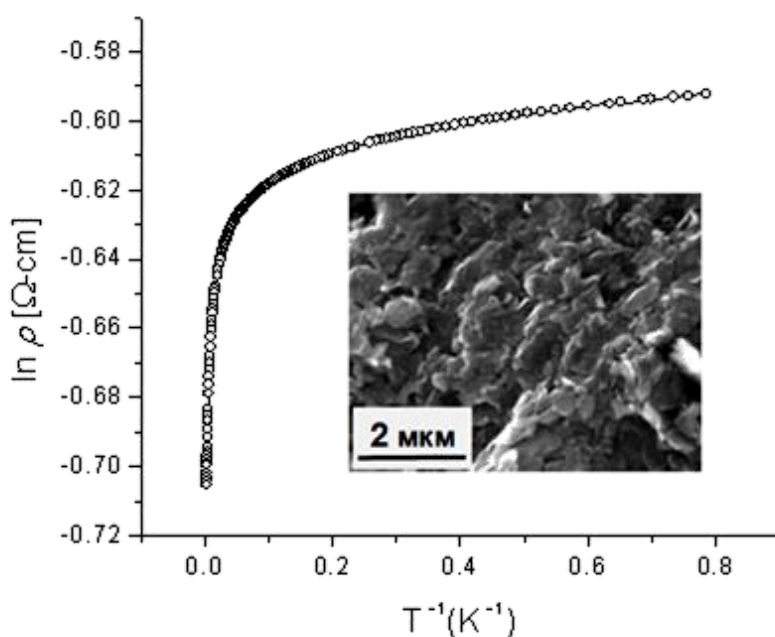


Рис. 3. ТЕМ анализ частиц *hBCN* фазы. а – синтез из смеси бора с нитридом углерода (5,0 ГПа и 1200°C), б – участок кристалла с дислокациями.

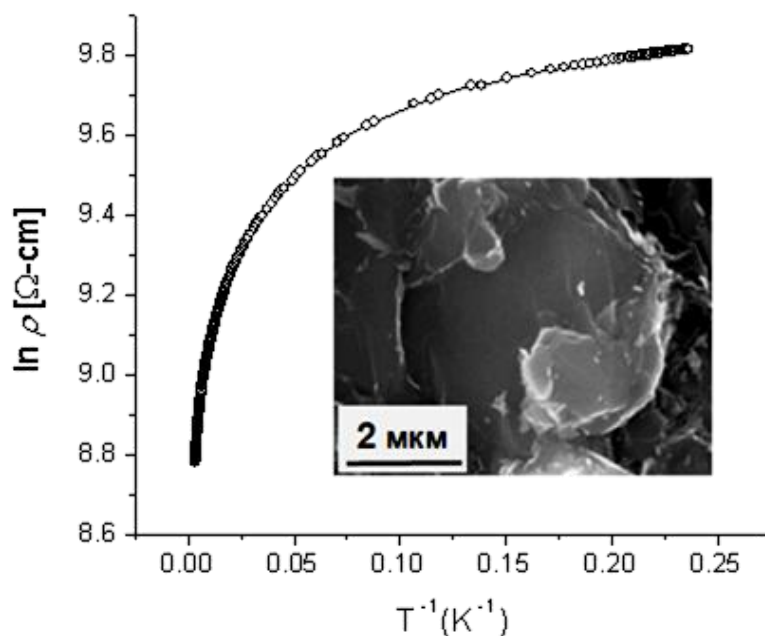
При общей близости параметров решетки графитоподобной *hBCN* фазы к гексагональному нитриду бора принципиально отличными оказались ее электрические характеристики. Для проведения измерений образцы после синтеза растирались в порошок, который затем компактировался под давлением при параметрах, близких к условиям синтеза. Измерения на компактах показали, что с ростом размеров частиц гетеро-графеновой фазы и совершенства ее структуры удельное электрическое сопротивление образцов при комнатной температуре возрастает на несколько порядков с единиц *Ом-см* до десятков *кОм-см*. На всех образцах выявлена необычная зависимость электрического сопротивления от температуры (см. рис. 4), но формально эту фазу можно считать вырожденным полупроводником. В температурном интервале от 5 до 300К локальная энергия активации линейно увеличивается при росте температуры, причем в каждой точке (особенно для низкоомных образцов) она существенно меньше температуры. Полученные результаты подтверждают наличие в гетеро-графеновой фазе широкого спектра примесных уровней, связанных с наличием различных точечных (замещение атомов бора и азота углеродом, вакансии) и линейных (дислокации) дефектов в монослое.

Тройная кубическая фаза формируется в виде индивидуальных кристаллов путем трансформации слоистой гексагональной решетки графитоподобных частиц. При варьировании термобарических параметров могут быть получены частицы с размерами от 0,05 (см. рис. 5 а) до 5 мкм.

Гетеро-алмазная (*cBCN*) фаза имеет структуру сфалерита (пространственная группа $F4-3m$), т.е. ее пики на дифрактограмме соответствуют кубическому нитриду бора. В случае использования для синтеза меламина параметр решетки *cBCN* близок к нитриду бора, а из смесей бора с нитридом углерода формируются кристаллы, ячейка которых увеличена приблизительно на 1%.

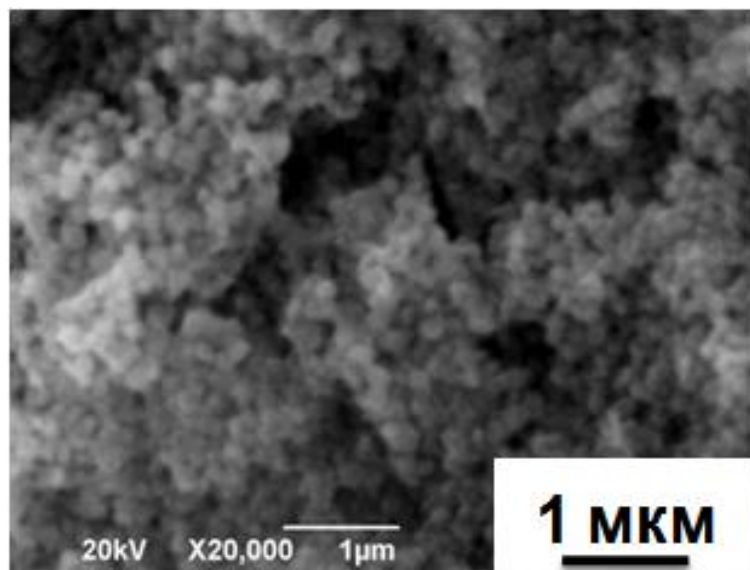


а

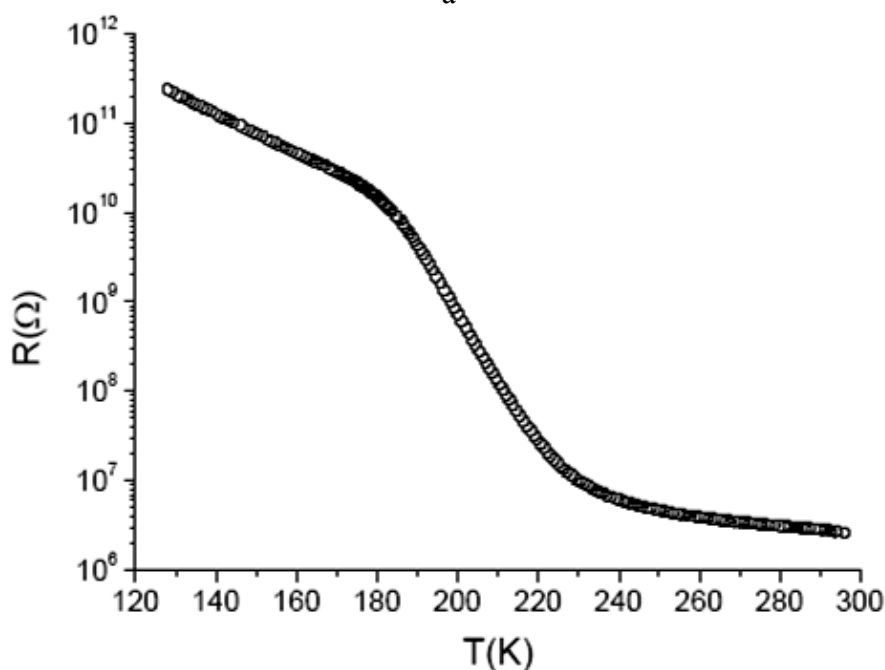


б

Рис. 4. Температурная зависимость электрического сопротивления *hBCN* фазы. а – синтез и спекание при 5,0 и 1100°C, б – 5,0 и 1500°C.



а



б

Рис. 5. Анализ гетеро-алмазной фазы: а – наноразмерные кристаллы $cBCN$, б – температурная зависимость электросопротивления компакта.

На основании рентгеновских данных было проведено уточнение параметров гетеро-алмазной фазы с использованием метода Ритвельда и пакета программ GSAS. Согласно результатам уточнения, атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции как и в кубическом нитриде бора, а углерод распределяется между этими позициями, частично замещая и бор и азот. Установлено, что параметр решетки новой фазы изменяется в небольшом интервале. Его максимальное значение ($3,65515\text{Å}$) было зафиксировано при использовании наносферической модификации C_3N_4 ,

содержащей около 15% кислорода. В этом случае состав тройной фазы - $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$. С увеличением размеров частиц нитрида углерода количество кислорода в них и параметр решетки тройной фазы снижаются. По результатам уточнения кислород может занимать только позиции азота, а его количество в BCN фазе составляет около 4%. Полученные нами результаты нашли подтверждение в работе [8]. Ее авторы научились анализировать монослойные материалы с определением химического типа единичных атомов. На примере монослоя с базовой структурой нитрида бора ими установлены позиции замещения углеродом и кислородом. Углерод идентифицирован в виде пар соседних атомов и бензольного кольца, а кислород – в виде отдельных атомов только в позициях азота.

При измерении электрического сопротивления компакта из частиц гетеро-алмазной фазы (см. рис. 5 б) было обнаружено, что в интервале температур 190–220K зависимость сопротивления от температуры имеет вид $R \sim \exp(E_A/kT)$ с энергией активации $E_A = 0,61$ эВ, которая не наблюдается в кубическом нитриде бора.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения гетеро-графеновых и гетеро-алмазных фаз с базовой структурой нитрида бора. Синтез ведется при давлениях, доступных для массовой наработки материалов. Содержание углерода в этих фазах составляет около 10%. Он гомогенно распределен в решетке, замещая бор и азот, а кислород находится только в позициях азота. Электрическое сопротивление частиц гетеро-графеновой фазы может целенаправленно меняться в широком диапазоне, поэтому они могут представлять интерес в качестве материала для резисторов. Нано и микрокристаллы гетеро-алмазной фазы имеют перспективу использования в качестве суперабразива или синтеза сверхтвердых композитов.

Работа выполнена за счет финансовой поддержки гранта РФФИ 13-03-00458.

Библиографический список:

1. **Solozhenko, V.L.** Synthesis of superhard cubic BC_2N / V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D.C. Rubie // Applied Physic Letters. – 2001. – V. 78. – I. 10. – P. 1385-1387.
2. **Zhao, Y.** Superhard $B-C-N$ materials synthesized in nanostructured bulks / Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen et al. // Journal of Materials Research. – 2002. – V. 17. – I. 12. – P. 3139-3145.
3. **V.P. Filonenko.** High pressure synthesis of new heterodiamond phase / V.P. Filonenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov, V.N. Khabashesku // Diamond & Related Materials. – 2010. – V. 19. – I. 5-6. – P. 541-544.

4. **Da-Peng, Y.** Chemical synthesis and characterization of Flaky h-BCN at high pressure and high temperature / Y. Da-Peng, L. Ying-Ai, Y. Xu-Xin et al. // Chinese Physics Letters. – 2007. – V. 24. – I. 4. – P. 1088-1092.
5. **Tiana, Y.J.** *B–C–N* compound synthesized under high temperature and high pressure / Y.J. Tiana, J.L. Hea, D.L. Yua et al. // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2007. – V. 157. – I. 1-2. – P. 245–251.
6. **Khabashesku, V.N.** Carbonitride nanomaterials, thin films and solids / V.N. Khabashesku and J. L. Margrave // Advanced Eng. Mater. – 2002. – V. 4. – I. 9. – P. 671-675.
7. **Филоненко, В.П.** Синтез новой кубической фазы в системе *B–C–N* / В.П. Филоненко, В.Н. Хабашеску, В.А. Давыдов и др. // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 4. – С. 462-468.
8. **Krivanek, O.L.** Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy / O.L. Krivanek, M.F. Chisholm, V. Nicolosi et al. // Nature B. – 2010. – V. 464. – I. 7288. – P. 571-574.