

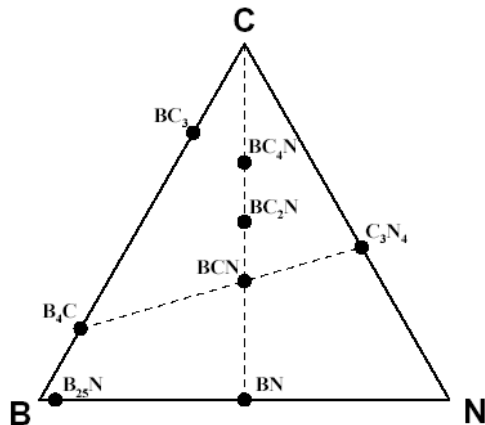


INSTITUTE FOR HIGH PRESSURE PHYSICS

# **Особенности синтеза под давлением алмазо и графитоподобных фаз в системах В-С-N-O и В-С-N-H**

***В. П. Филоненко***

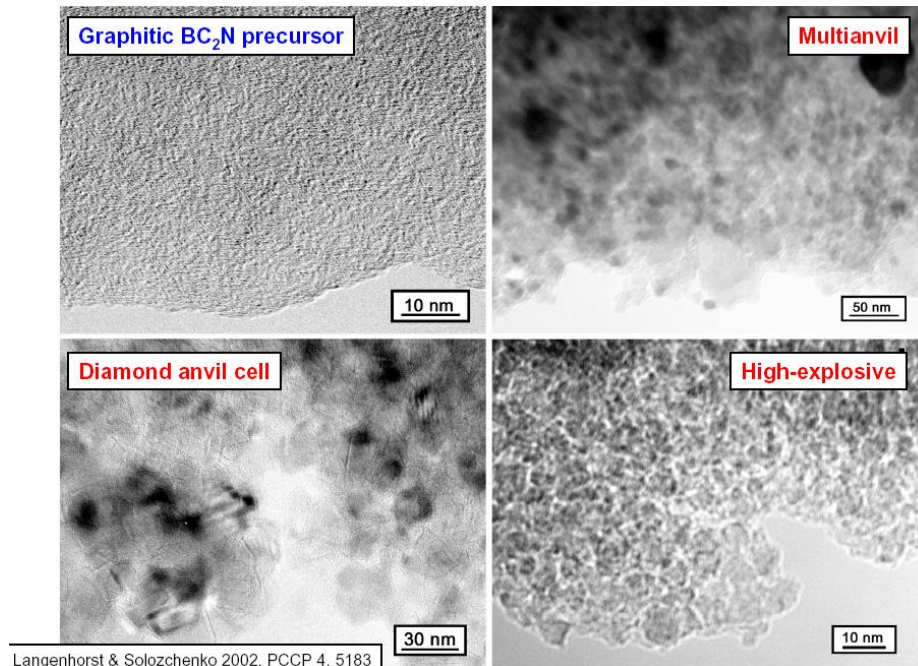
# Кристаллические фазы в системе В-С-N



## Run conditions of experiments

- ❑ starting material: **turbostratic graphitic  $BC_2N$**  produced by nitridation of boric acid and carbonization of saccharose in molten urea (Hubacek & Sato, 1995)
- ❑ shock experiment: **30 GPa, 3500 K, 1  $\mu$ s**
- ❑ multi-anvil experiments: **20 GPa, 2100-2300K, 30-60 s**
- ❑ diamond anvil experiment: **30 GPa, 3000 K, 180 s**

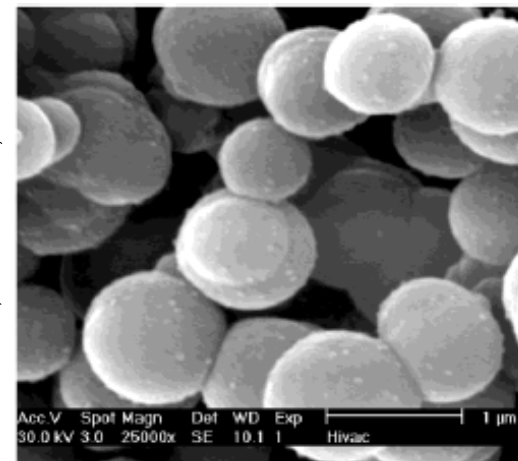
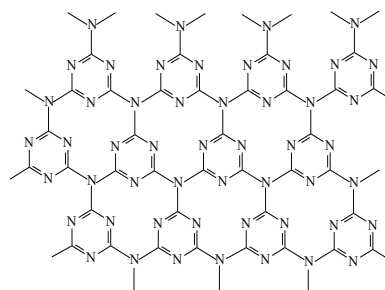
## Nanostructures of synthetic $BC_xN$ compounds



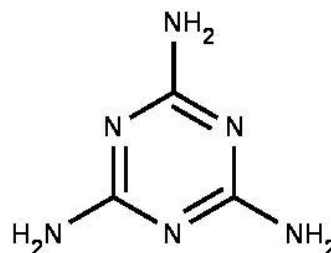
1. V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, etc.  
**Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1385-87.**
2. Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen, etc.  
**J. Mater. Res. 17 (2002) 3139-45**

# Исходные материалы

- Нитрид углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  –  
нано и микроразмерные сферы,  
содержащие 10-15% кислорода



- Меламин  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$  -  
микроразмерный порошок



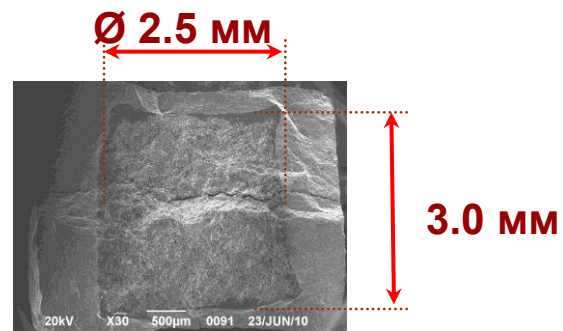
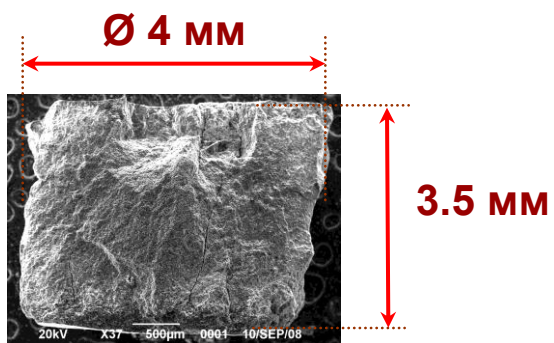
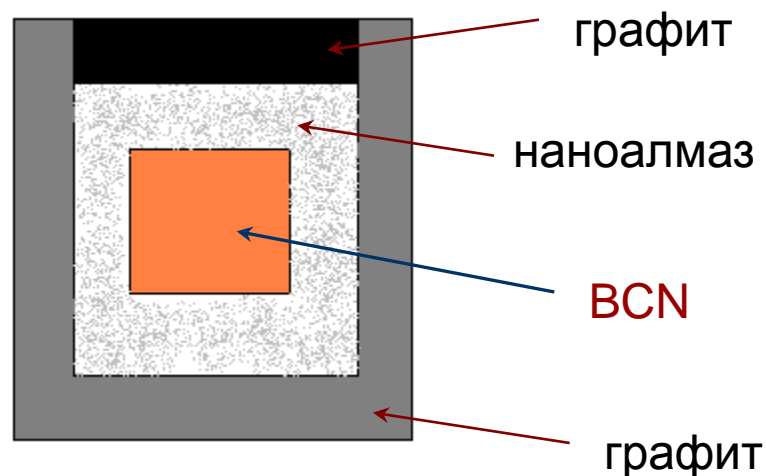
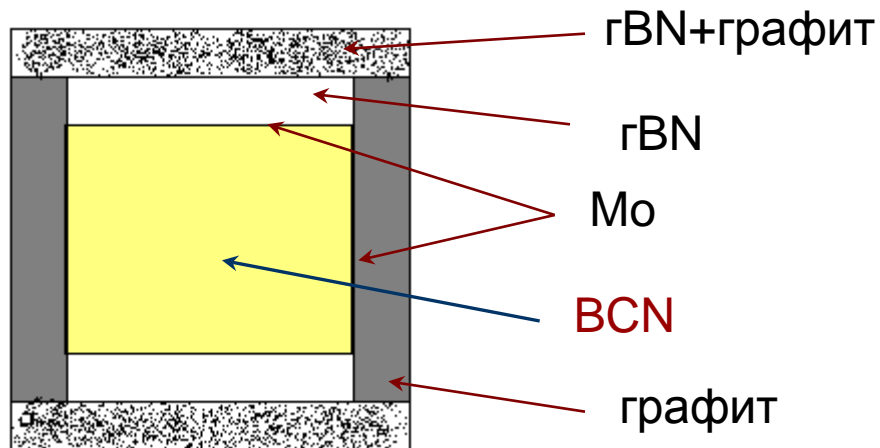
- Бор кристаллический: ( $\beta$  фаза)  
1-10 мкм

## Параметры термобарической обработки

---

- Давление **5.0 – 12.0 ГПа**
- Температура **500 – 1600 °C**
- Скорость разогрева **50 – 1000 °C/сек**
- Время выдержки **1 – 1800 сек.**

# Схемы снаряжения ячейки КВД «тороид-15» и полученные образцы



# Оборудование и аппаратура для синтеза



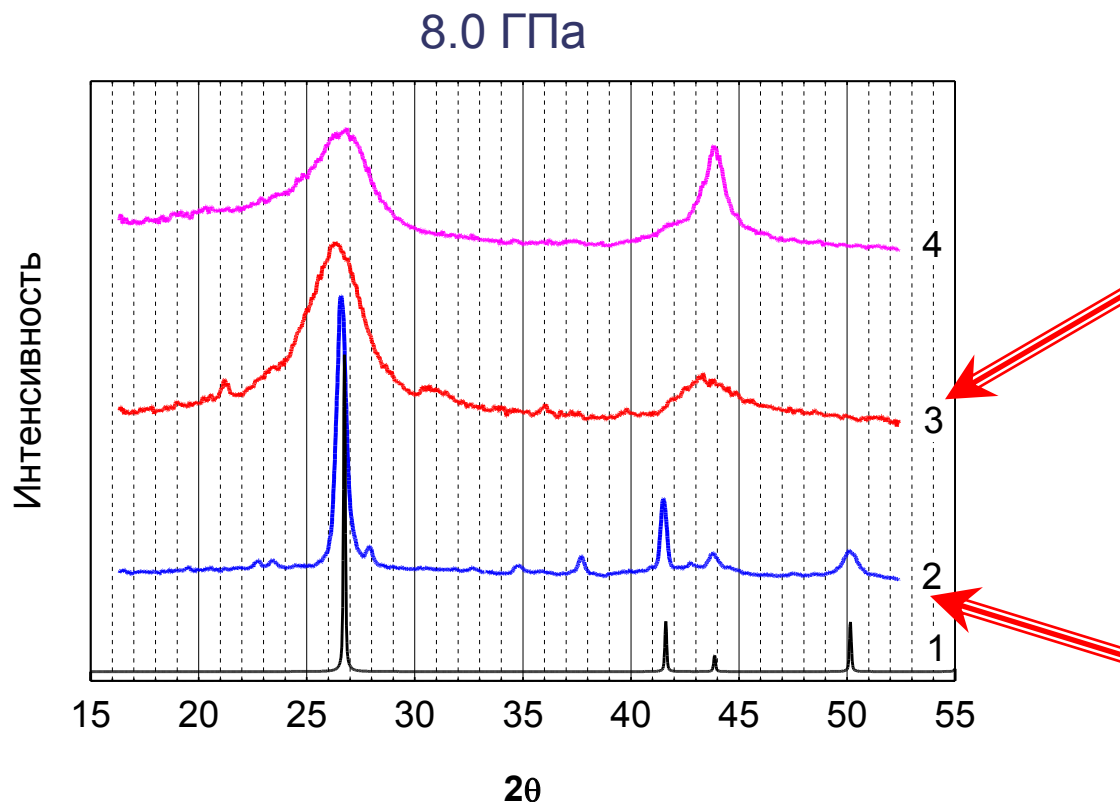
**гидравлический пресс ДО138  
с усилием 630Тс**



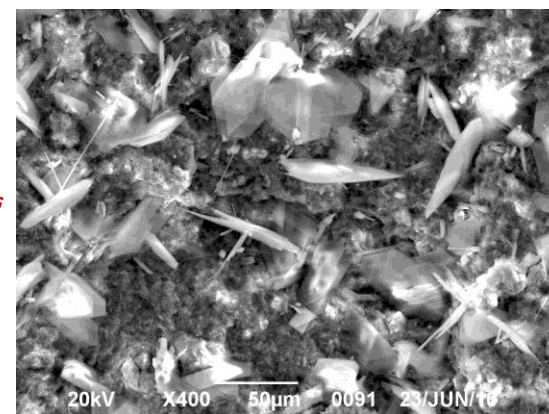
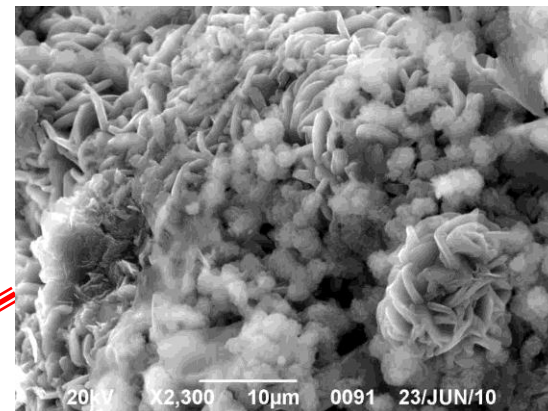
**блок-матрица и ячейки высокого  
давления камеры торонда**



# Формирование фаз в системах при температурах ниже 1000 °C

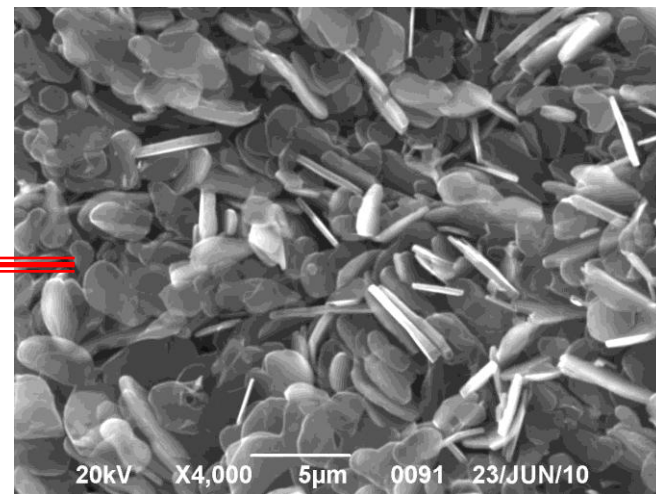
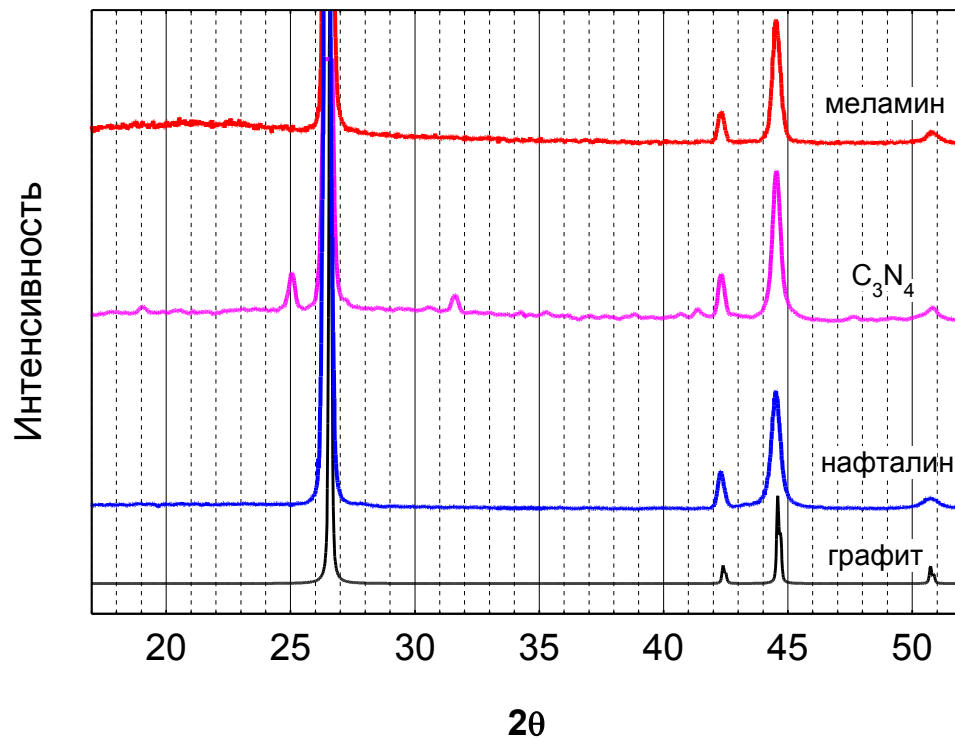


1 – эталон  $\gamma$ BN, 2 –  $C_3N_4 + V$  (900 °C, 12 с),  
3 –  $C_3N_4$  (900 °C, 12 с), 4 – меламина (500 °C, 1800 с)



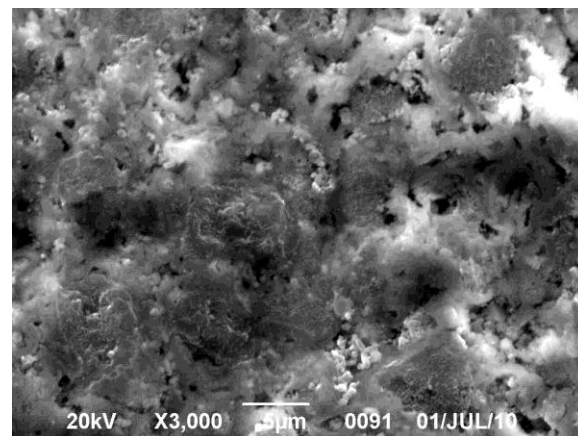
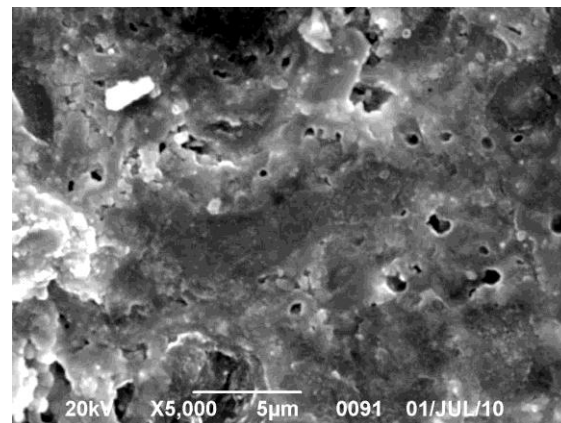
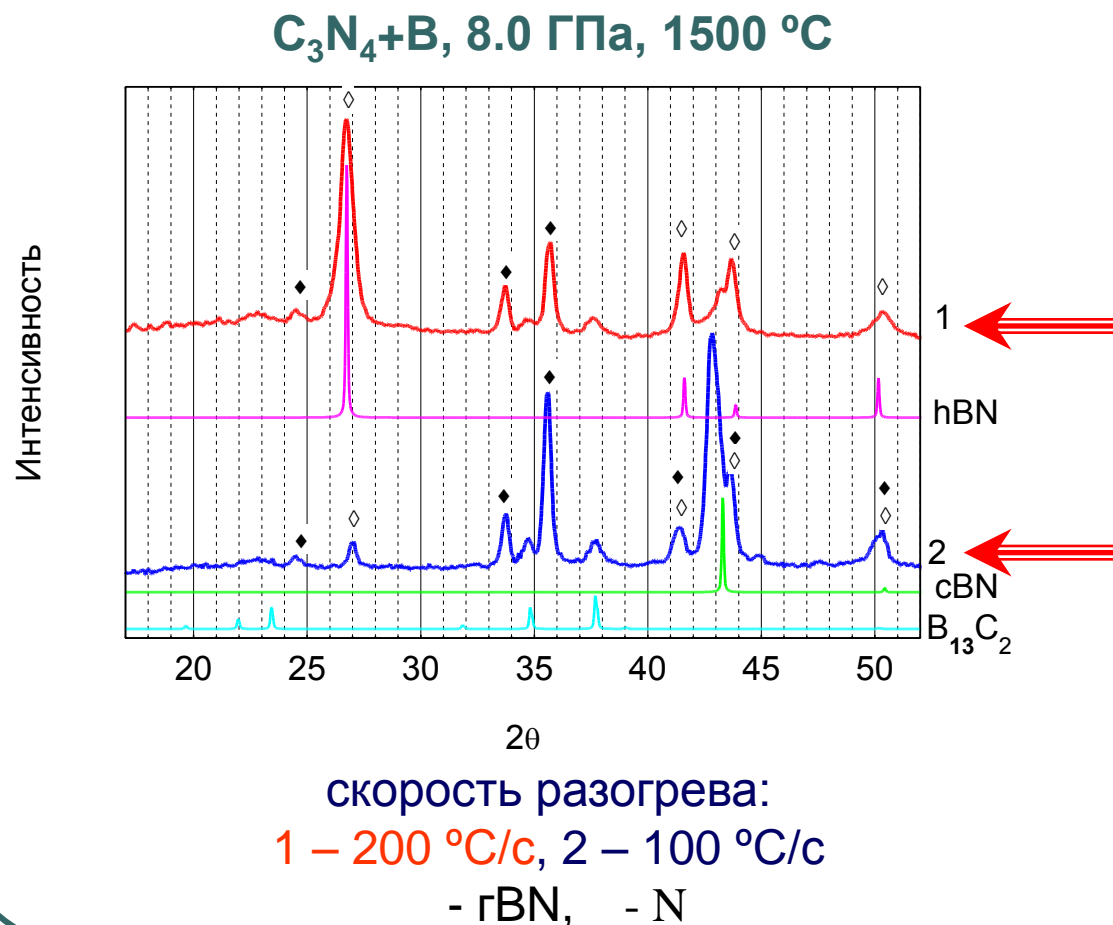
# Разложение исходных фаз с образованием графита

8.0 ГПа, 1400 С, 20 сек.



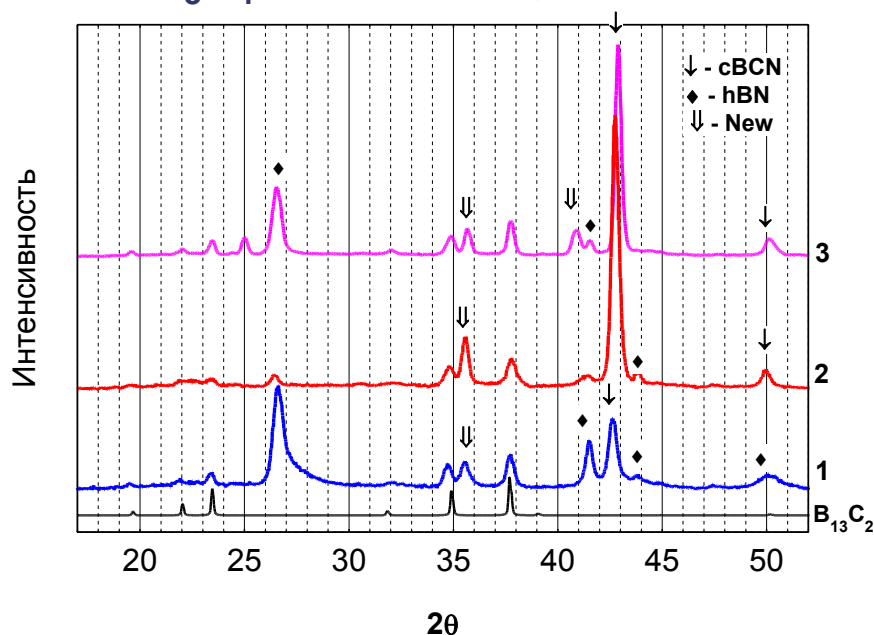


# Кинетика фазообразования в системе В-С-N-О при использовании наносферической модификации $C_3N_4$



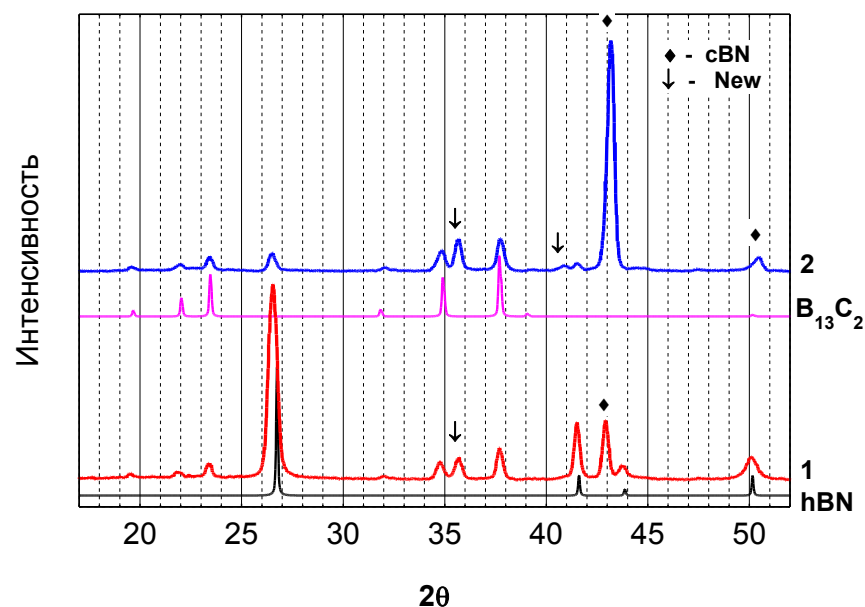
# Кинетика фазообразования в системах В-С-N-O и В-С-N-H

$C_3N_4 + B$ , 8.0 ГПа, 1500 °C



скорость разогрева:  
1 – 300 °C/c, 2 – 75 °C/c, 3 – 50 °C/c

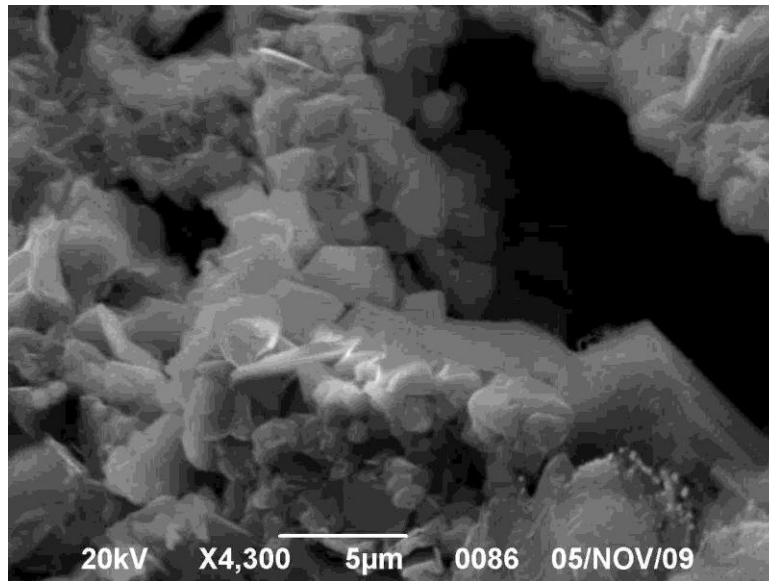
меламин + B, 8.0 ГПа, 1500 °C



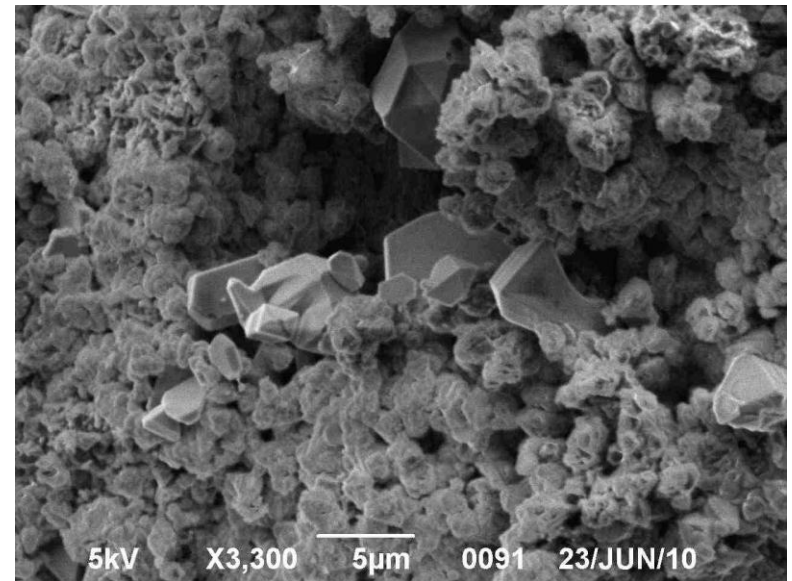
скорость разогрева - 50 °C/c  
1 – торец, 2 – середина образца

# Морфология кубических фаз в системе В-С-N-H

---



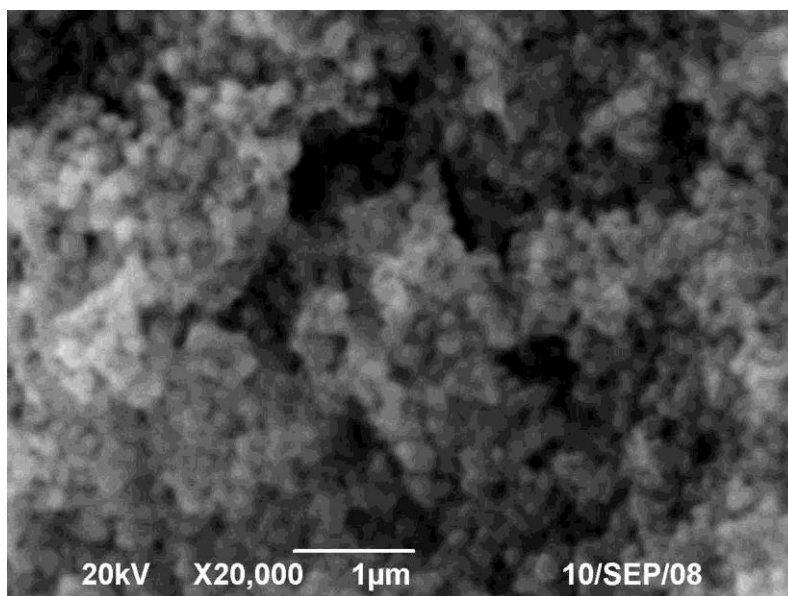
**8.0ГПа, 1500 °С, 10 сек.**



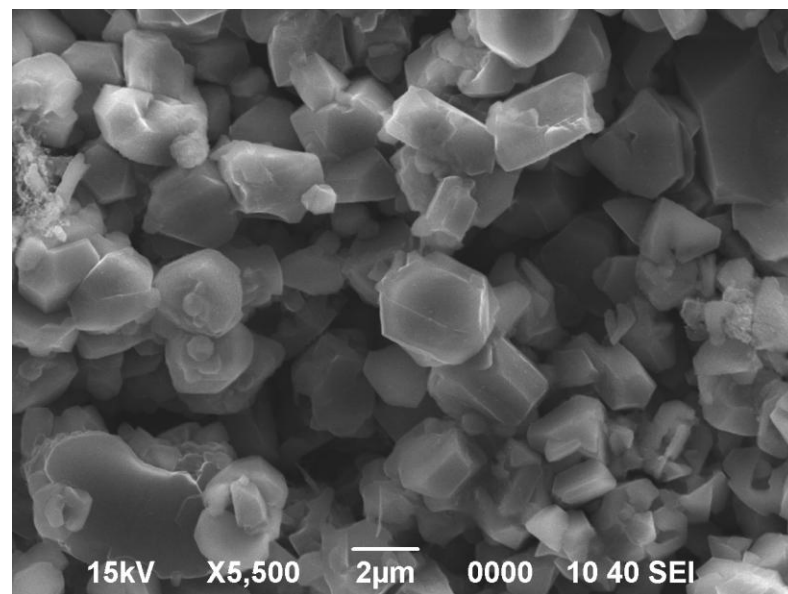
**8.0ГПа, 1200 °С, 30 сек.**

## SEM изображения образцов, содержащих более 80% кубической B-C-N фазы

---



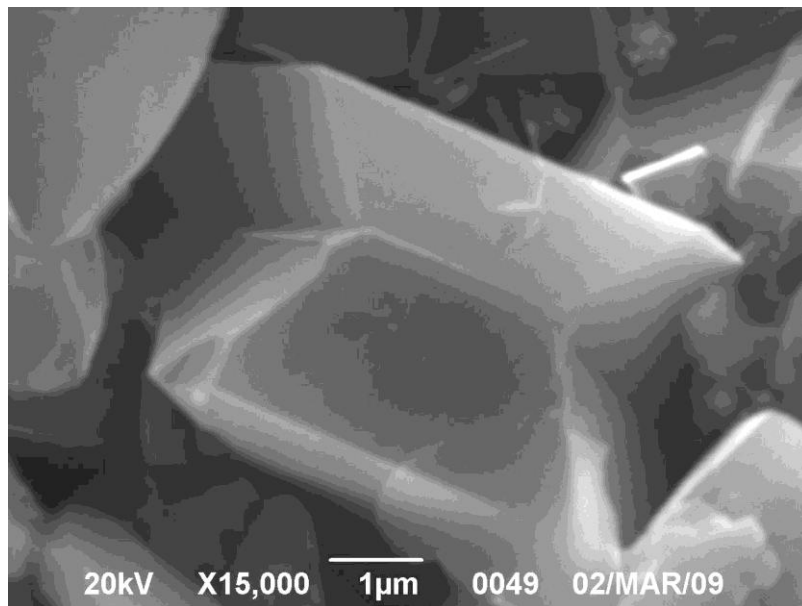
наноразмерные частицы BСN



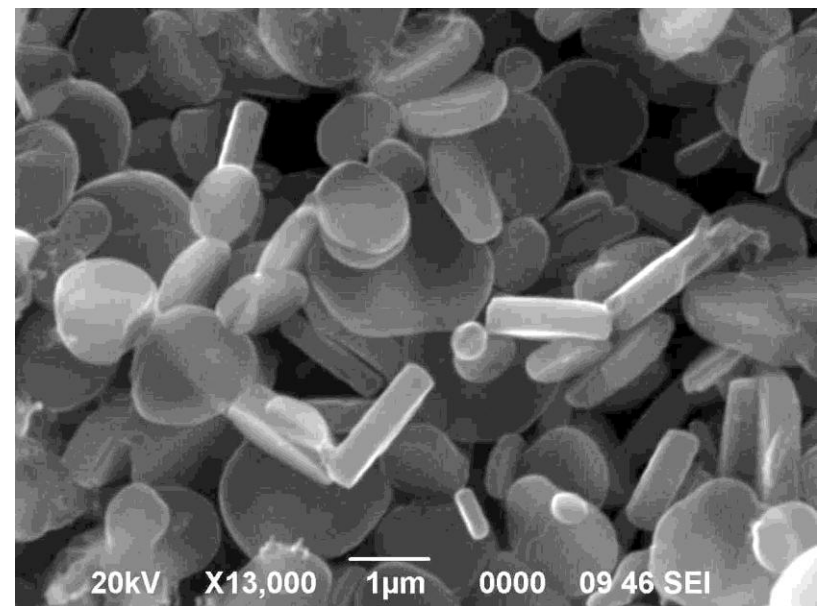
микроразмерные частицы BСN

# SEM изображения образцов, содержащих более 80% кубической В-С-Н фазы

---

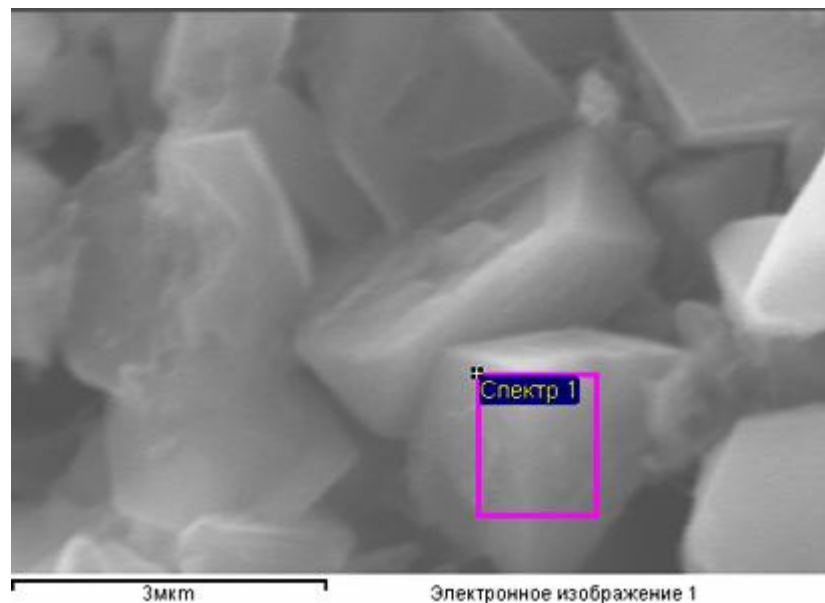
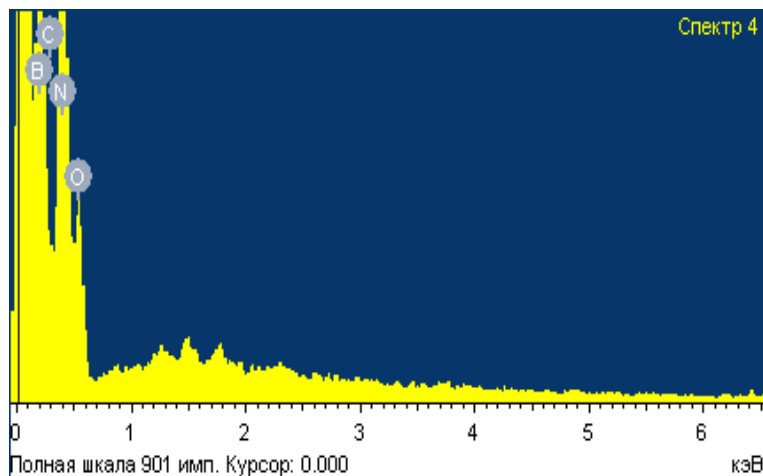


алмаз



графит

# Результаты SEM (JEOL JSM-6390LV), анализатор **INCA**

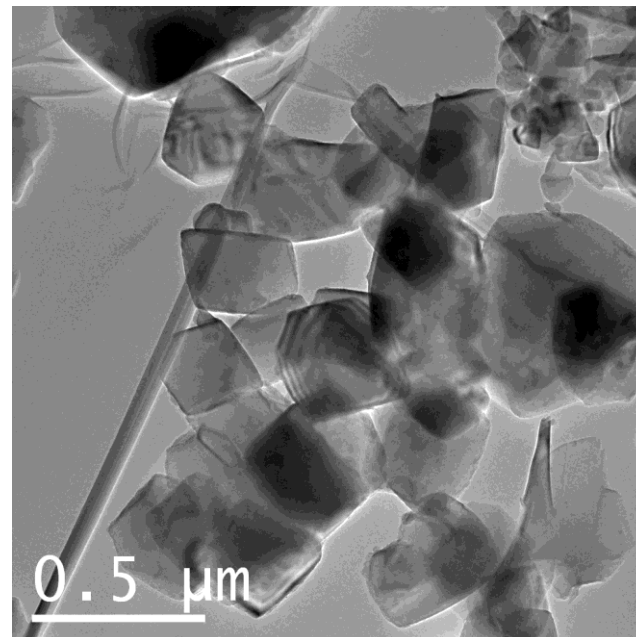
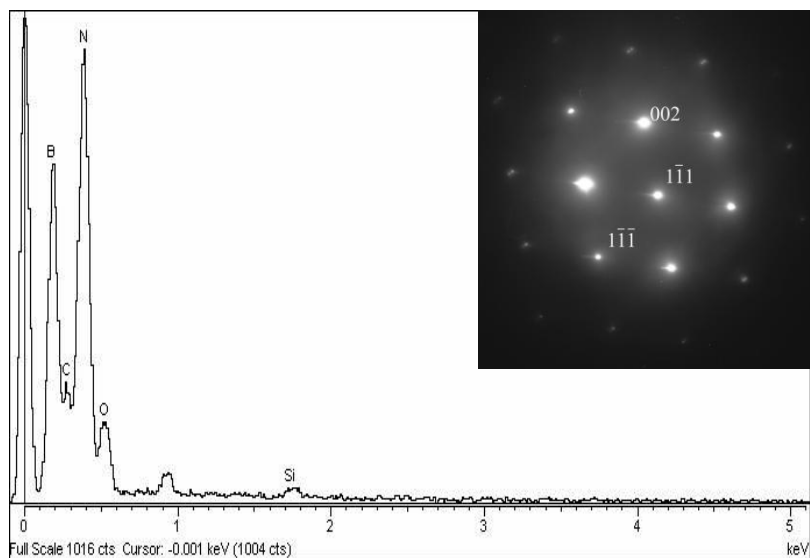


**Средние значения по двенадцати кристаллам состава кубической фазы, ат. %**

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
<b>42.8</b>	<b>11.9</b>	<b>37.1</b>	<b>8.2</b>



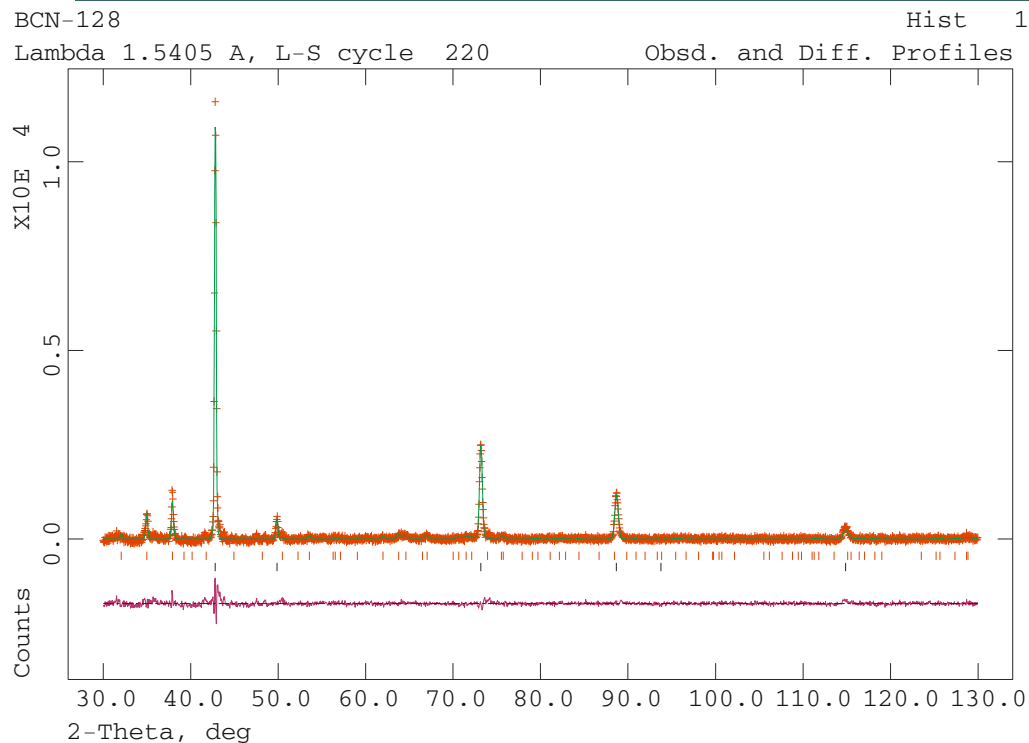
# Анализ частиц новой кубической фазы методами TEM



Средние значения по семи кристаллам состава фазы с кубической структурой

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
45.3	11.6	36.5	6.6

# Результаты уточнения структуры кубической В-С-N фазы по методу Ритвельда



верхняя кривая – экспериментальные и расчетные данные,  
 нижняя кривая – разность между ними

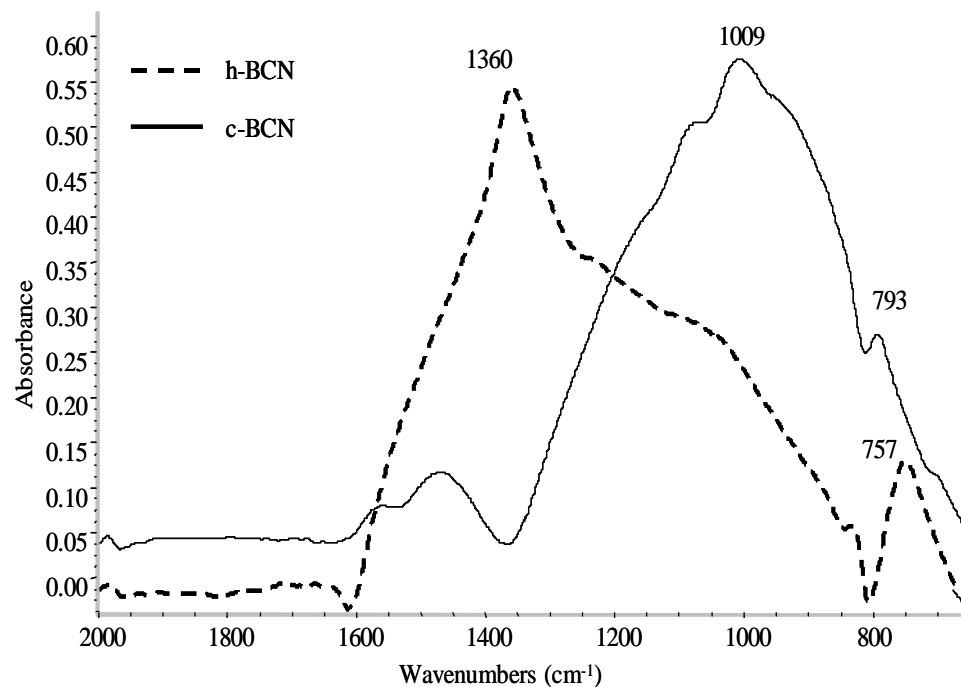
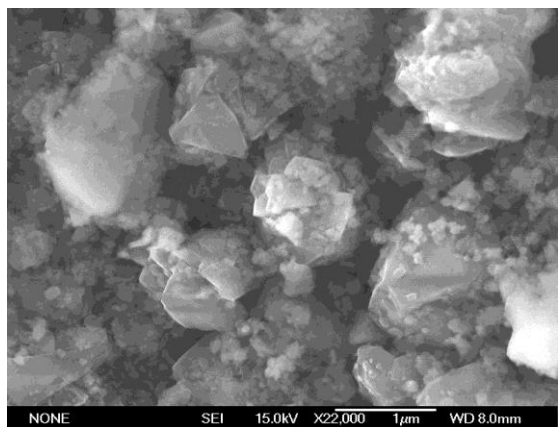
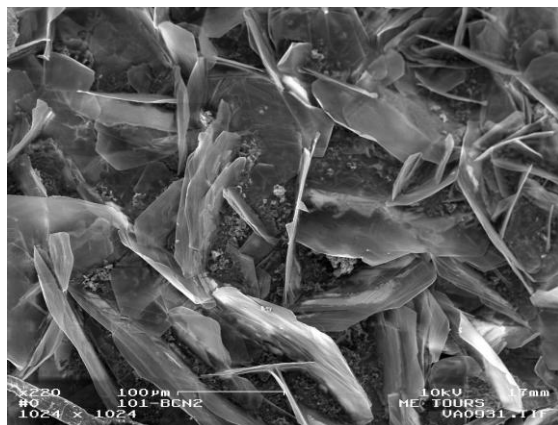
Хим. формула	$B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$
ПГ	<i>F-43m</i>
<i>Z</i>	8
F.W.(при 298 К)	99.247
<i>a</i> (Å)	3.65515(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	48.833(1)
плотн., (Г/см <sup>3</sup> )	3.375
$R_F$	0.0575
$R_P$	0.033
$R_{WP}$	0.0429
<i>d</i>	1.064
Колич. парам.	32

*a* (сBN) – 3.616 Å

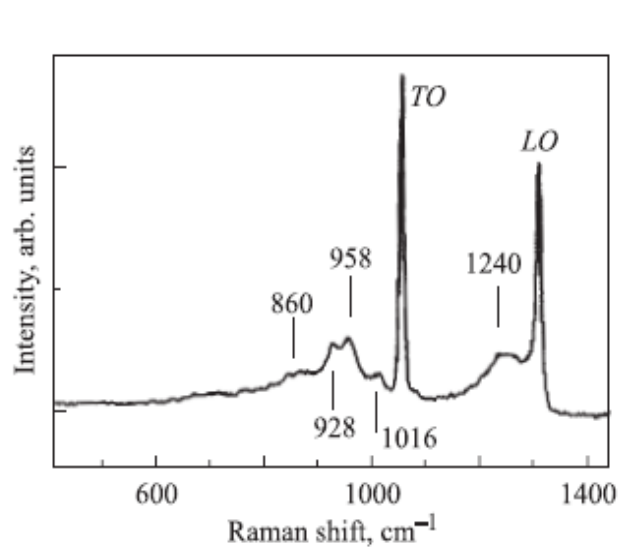
## Параметры ячеек кубических фаз, полученных при использовании смесей $C_3N_4$ (микронные размеры частиц) с бором при 8.0 ГПа

Режимы синтеза			Параметры ячеек кубических фаз, Å	Количество фазы, % по массе
Скорость нагрева, °C/сек	Темпера- тура выдержки, °C	Время выдержки, сек		
100	1450-1500	0	3.64037(11) 3.57185(19)	94.3 5.7
200	1500-1550	5	3.63753(21) 3.57246(44)	90.7 9.3
300	1600-1650	10	3.64845(12) 3.63567(8) 3.57219(25)	43.3 49.3 7.4

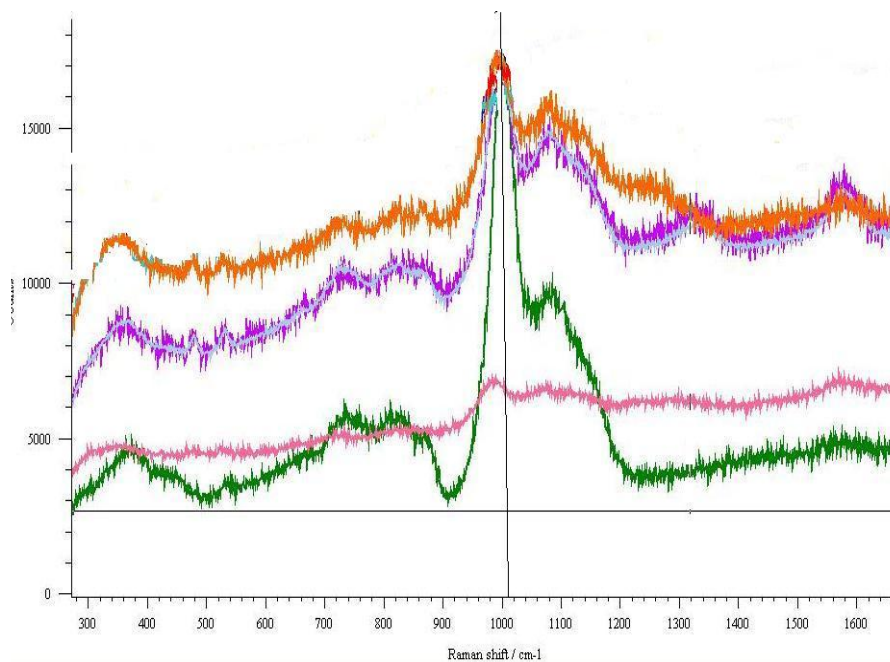
# SEM изображения и ИК спектры гексагональной и кубической В-С-Н фаз



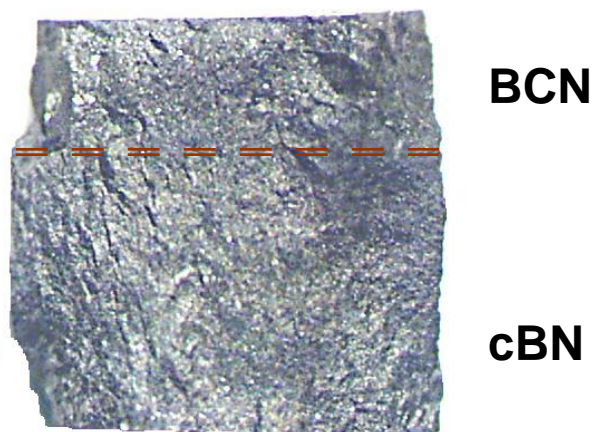
# Рамановские спектры кубической В-С-N фазы



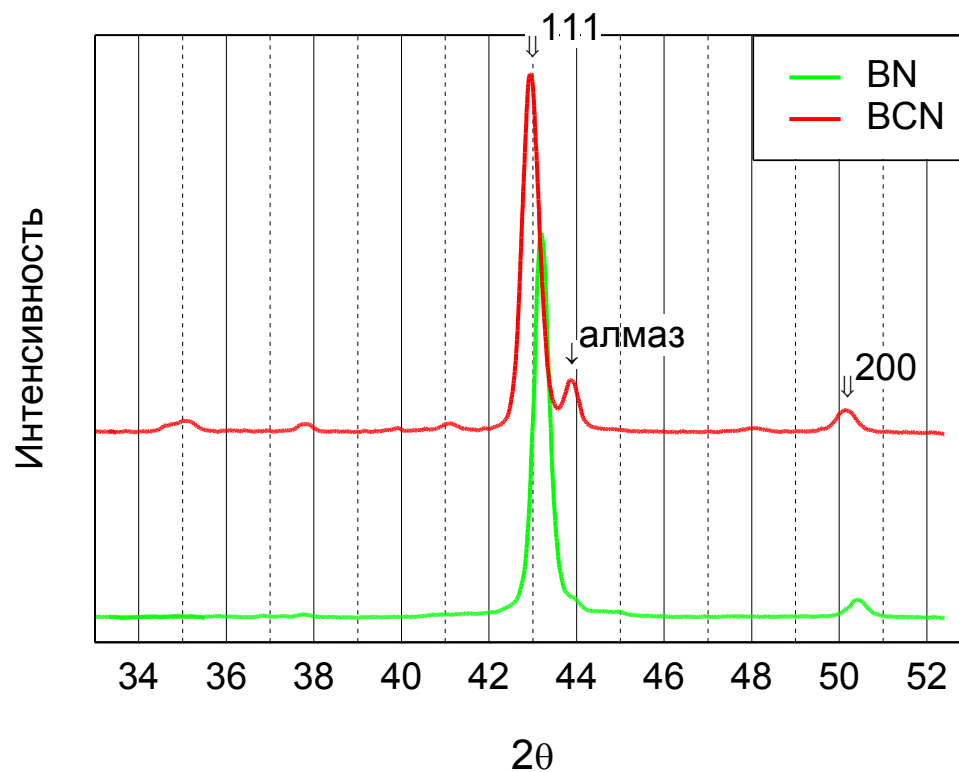
**Рис. 3.** Спектр рамановского рассеяния монокристалла cBN с характерной структурой вблизи линий *TO*- и *LO*-фононов.



# Спеченный композит BCN-cBN

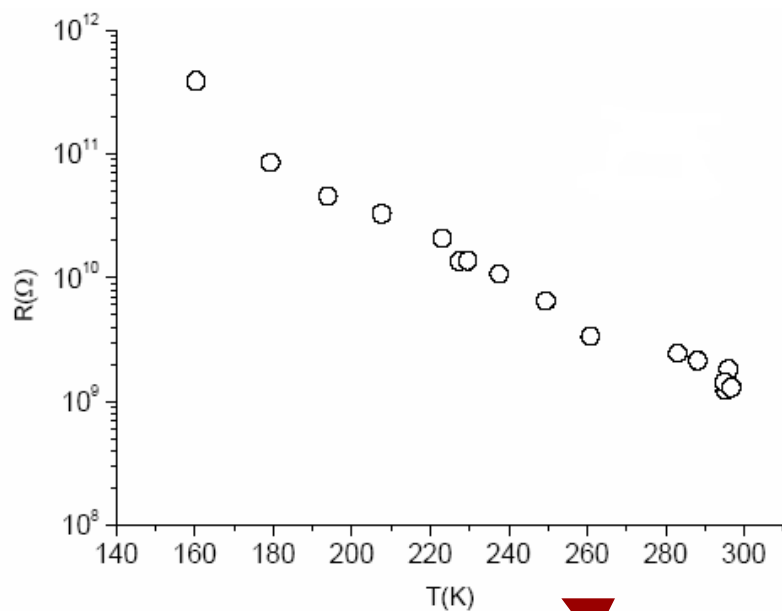


4mm

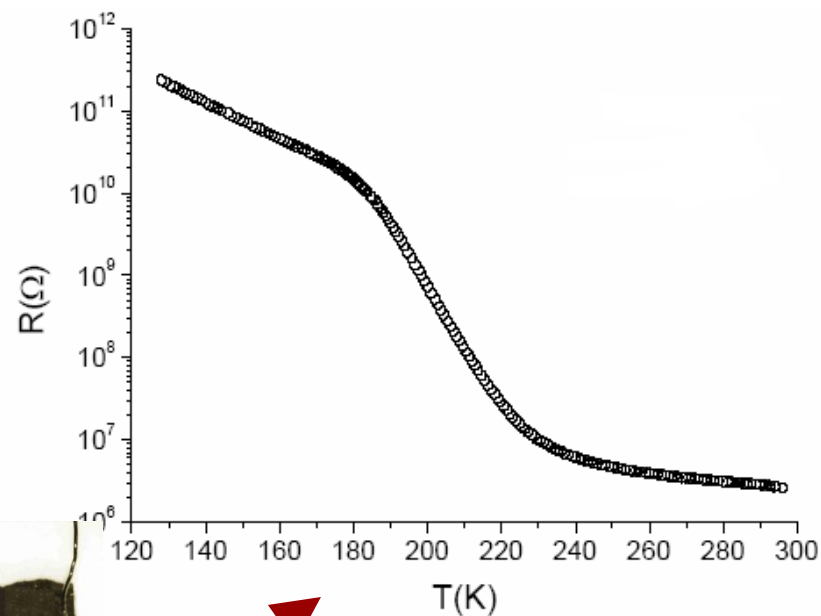




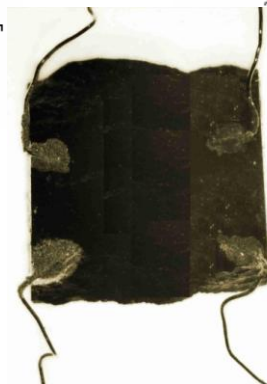
# Температурная зависимость электросопротивления cBN и BCN



**cBN**



**BCN**



# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

1. При термобарической обработке смесей нитрида углерода и меламин с бором получены как гексагональные так и кубические фазы с базовой структурой нитрида бора. Установлено наличие новой фазы, которая может играть роль промежуточной при реализации бездиффузионного механизма трансформации гексагональных модификаций в кубические.
1. Новую алмазоподобную В-С-N фазу с нано и микроразмерными частицами удастся синтезировать только при использовании смесей нитрида углерода и бора. Согласно уточнению по рентгеновским данным параметр ячейки новой фазы меняется в пределах от 3.6356 до 3.6551 Å (сBN – 3.616 Å). Она имеет структуру кубического нитрида бора, в которой атомы азота и бора частично замещены атомами углерода (10-12%). Не исключается возможность вхождения в решетку до 5% кислорода.
1. Относительно низкие параметры получения ( $P \leq 8.0$  ГПа,  $T \leq 1500$  °C) позволяют синтезировать новые гексагональные и кубические В-С-N фазы в количествах, достаточных для всестороннего анализа структуры, свойств и перспективных областей использования.

# Основные участники работы

---

- **Зибров И.П. - *Институт кристаллографии, РАН, Москва***
- **Давыдов В.А. – *ИФВД, РАН, Троицк,***
- **Хабашеску В.Н. - *Хьюстонский Университет, США,***