

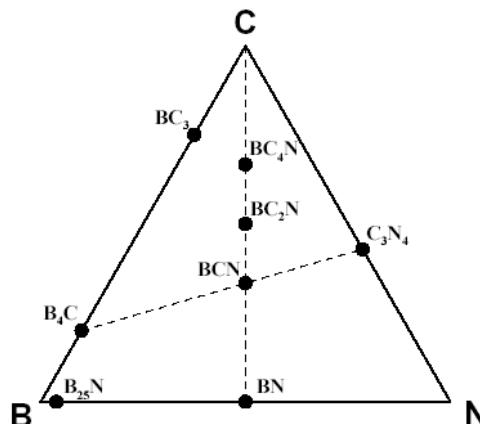


INSTITUTE FOR HIGH PRESSURE PHYSICS

Особенности синтеза под давлением алмазо и графитоподобных фаз в системах В-C-N-O и В-C-N-H

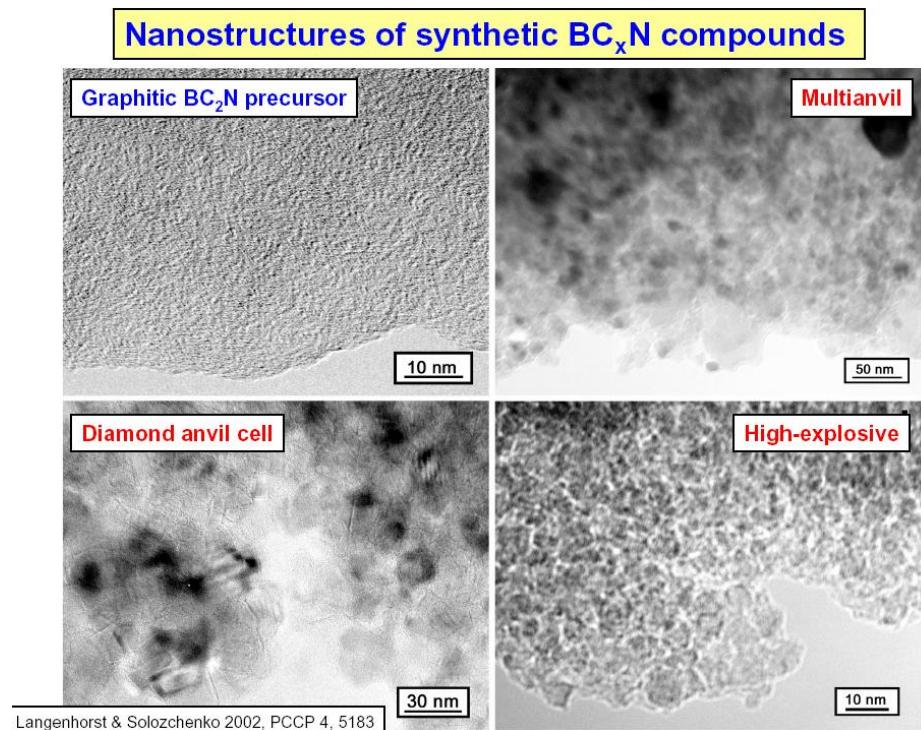
В. П. Филоненко

Кристаллические фазы в системе B-C-N



Run conditions of experiments

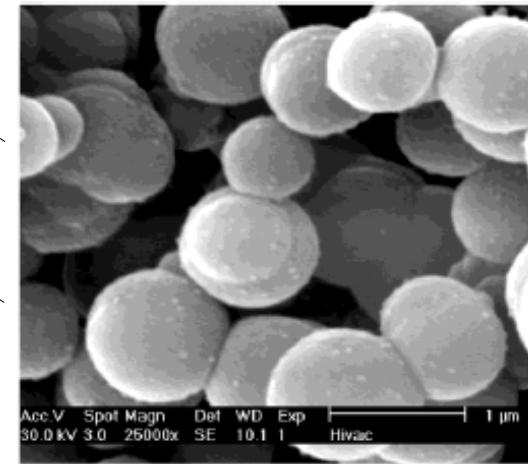
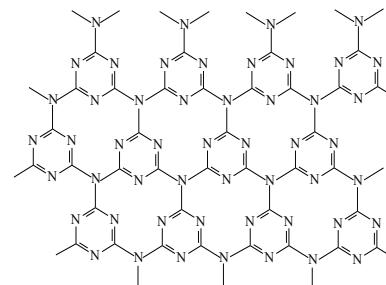
- ❑ starting material: **turbostratic graphitic BC_2N** produced by nitridation of boric acid and carbonization of saccharose in molten urea (Hubacek & Sato, 1995)
- ❑ shock experiment: **30 GPa, 3500 K, 1 μs**
- ❑ multi-anvil experiments: **20 GPa, 2100-2300K, 30-60 s**
- ❑ diamond anvil experiment: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



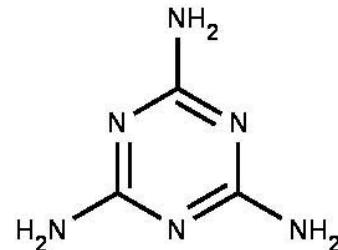
1. V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, etc.
Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1385-87.
2. Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen, etc.
J. Mater. Res. **17** (2002) 3139-45

Исходные материалы

- Нитрид углерода C_3N_4 –
нано и микроразмерные сферы,
содержащие 10-15% кислорода



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

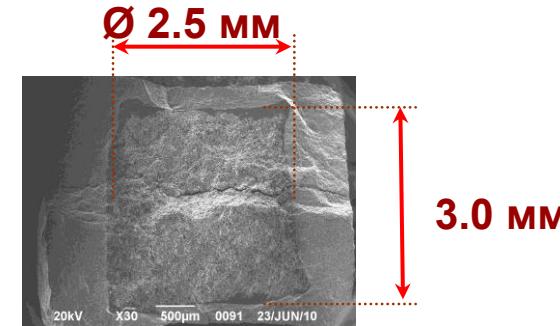
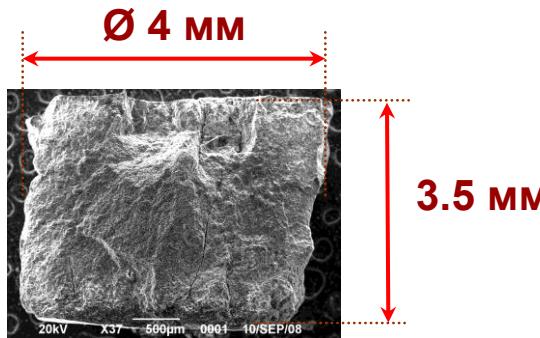
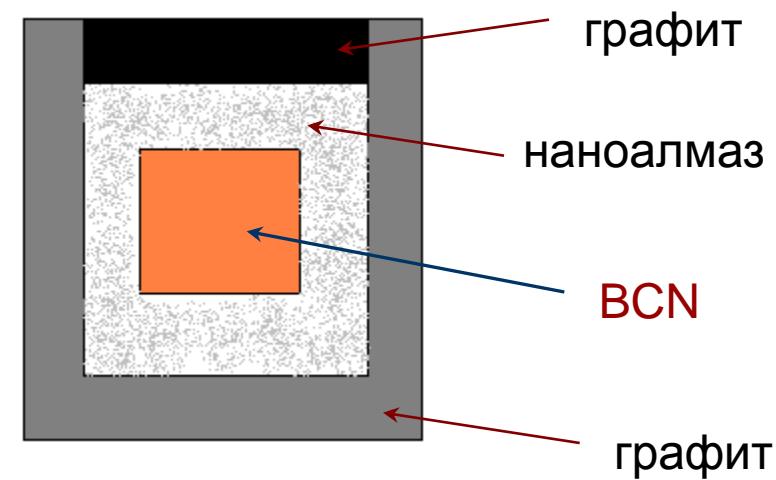
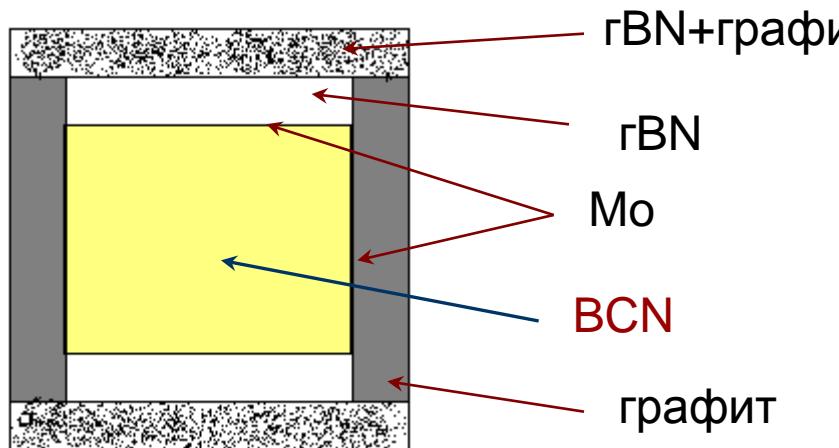


- Бор кристаллический: (β фаза)
1-10 мкм

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

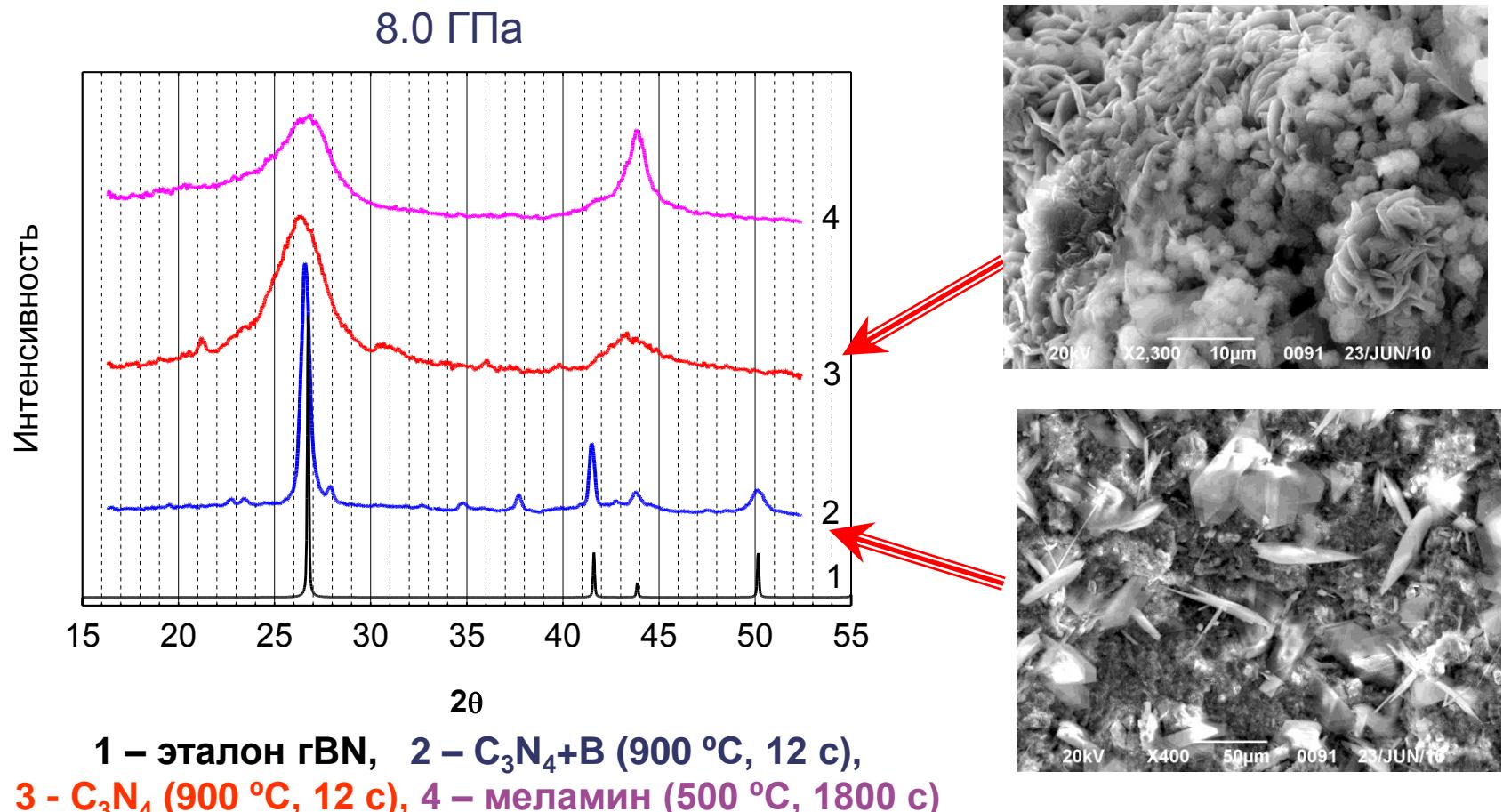


гидравлический пресс ДО138
с усилием 630Тс



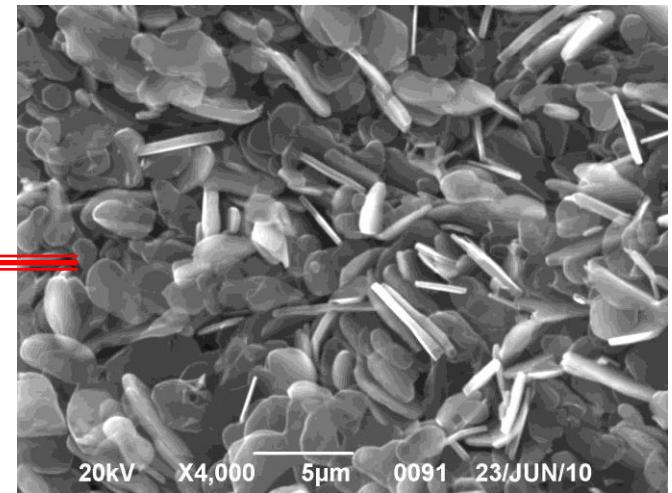
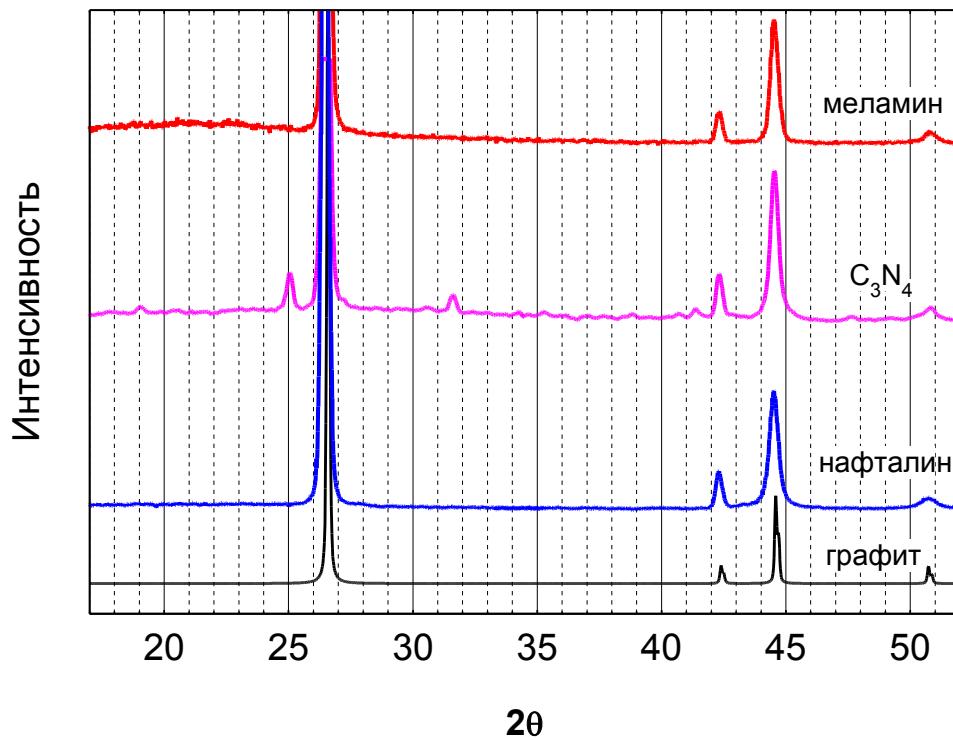
блок-матрица и ячейки высокого
давления камеры тороид

Формирование фаз в системах при температурах ниже 1000 °C



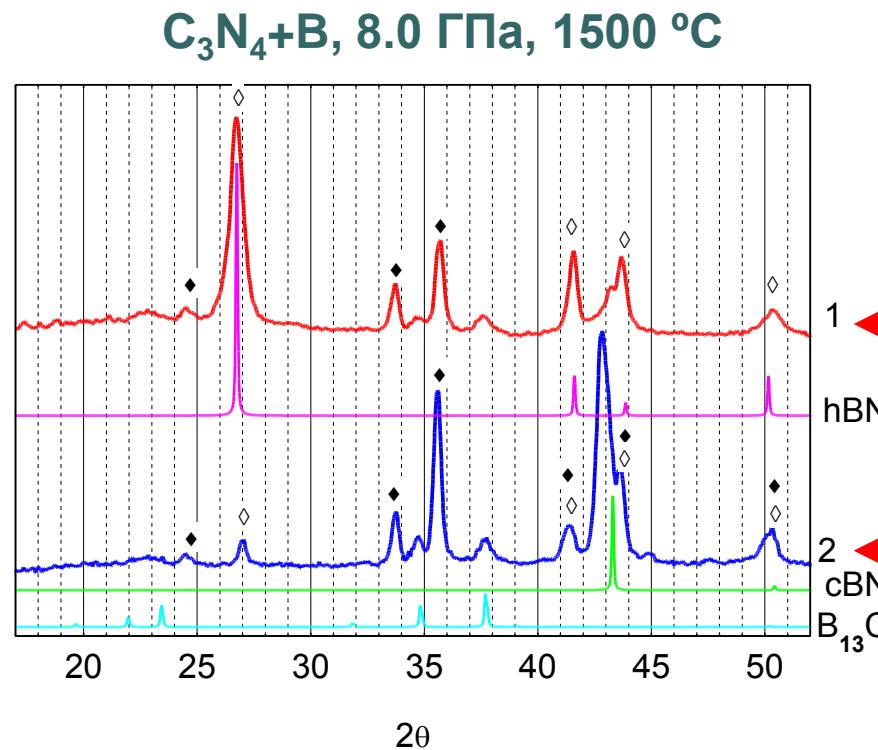
Разложение исходных фаз с образованием графита

8.0 ГПа, 1400 С, 20 сек.

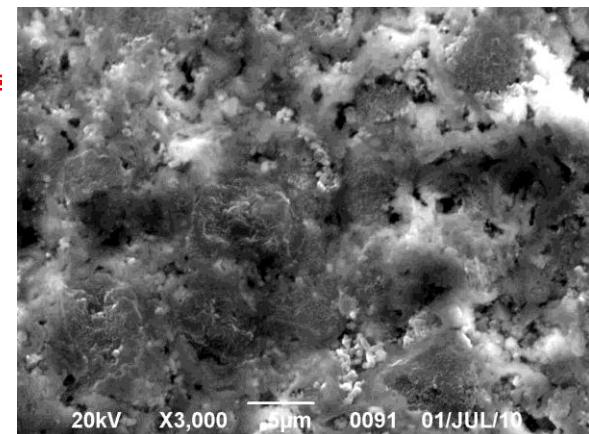
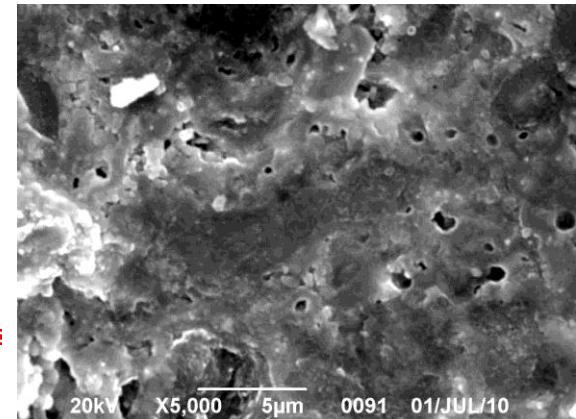


Кинетика фазообразования в системе B-C-N-O при использовании наносферической модификации C_3N_4

Интенсивность

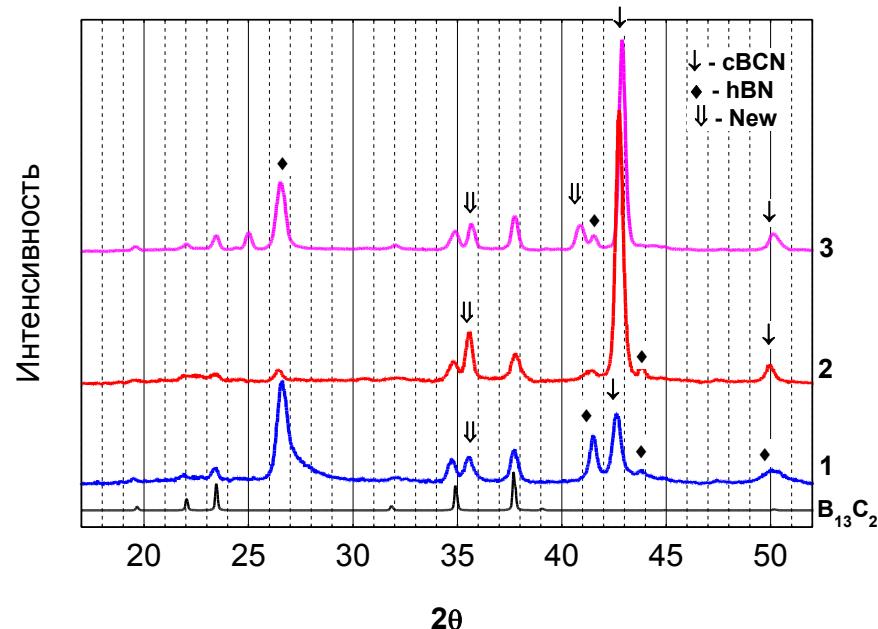


скорость разогрева:
1 – 200 °C/c, 2 – 100 °C/c
- гBN, - N

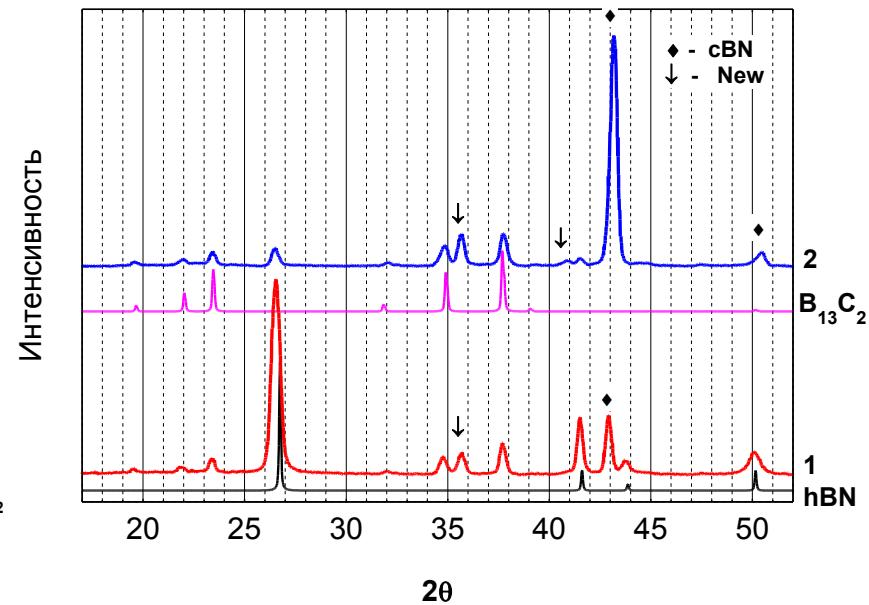


Кинетика фазообразования в системах B-C-N-O и B-C-N-H

$C_3N_4 + B$, 8.0 ГПа, 1500 °C



меламин + B, 8.0 ГПа, 1500 °C



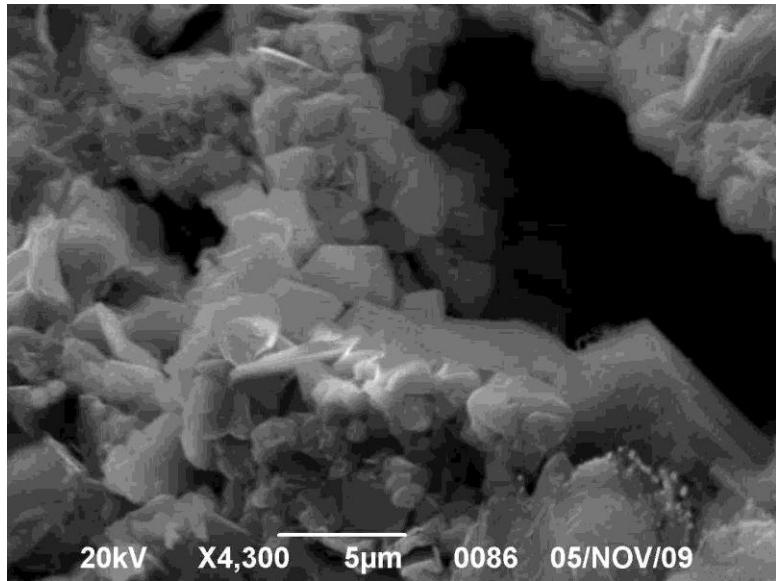
скорость разогрева:

1 – 300 °C/c, 2 – 75 °C/c, 3 - 50 °C/c

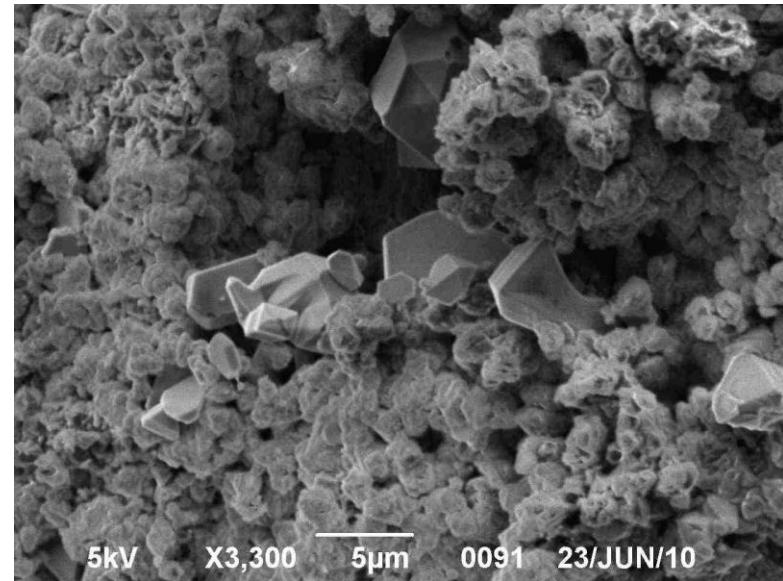
скорость разогрева - 50 °C/c

1 – торец, 2 – середина образца

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

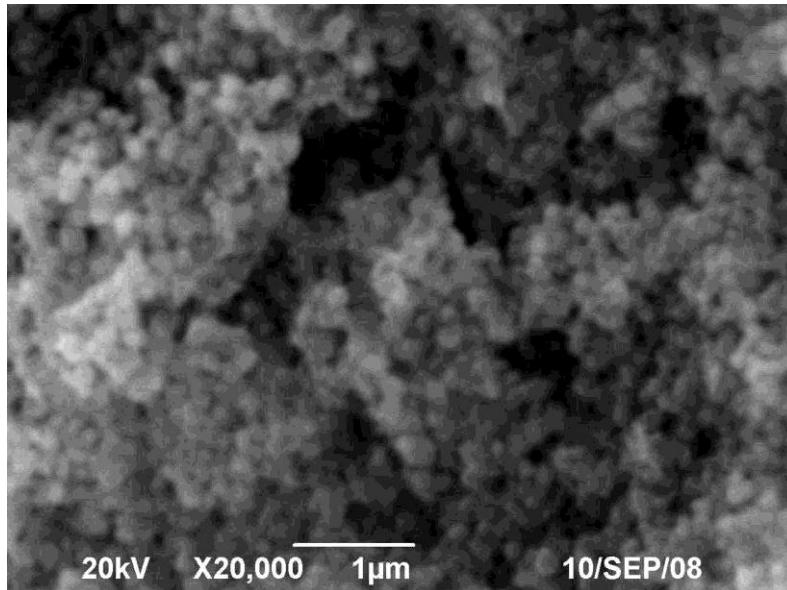


8.0ГПа, 1500 °C, 10 сек.

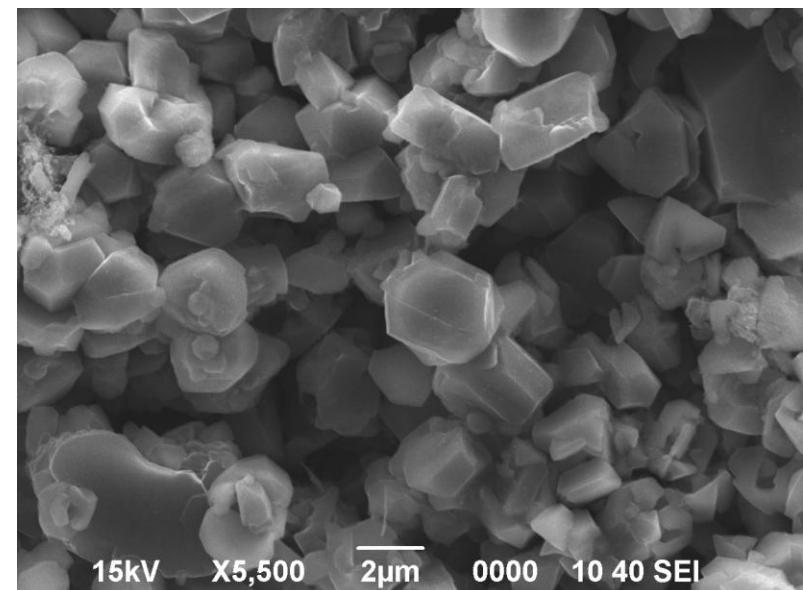


8.0ГПа, 1200 °C, 30 сек.

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

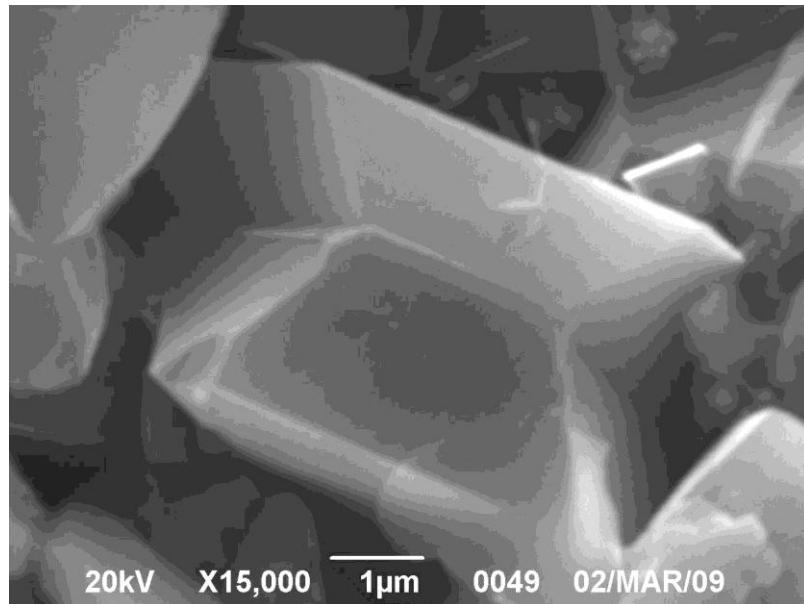


наноразмерные частицы BCN

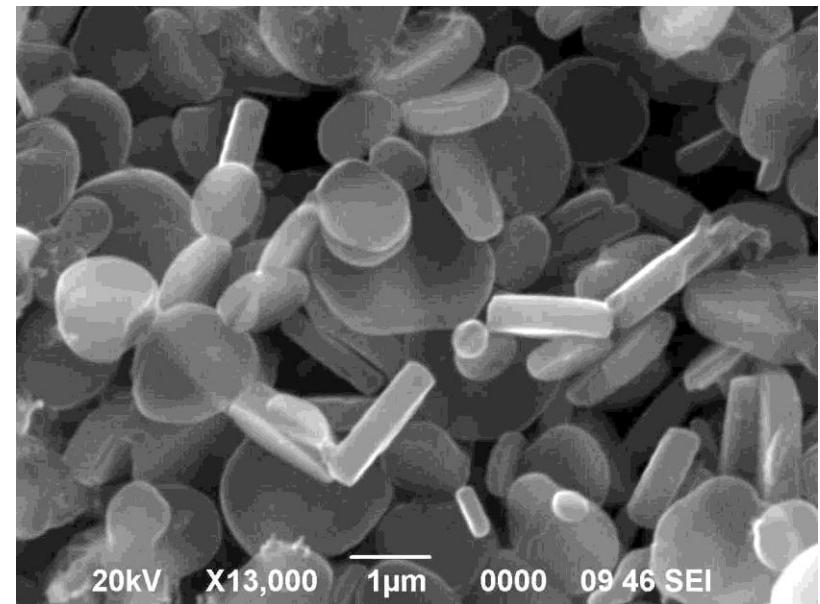


микроразмерные частицы BCN

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

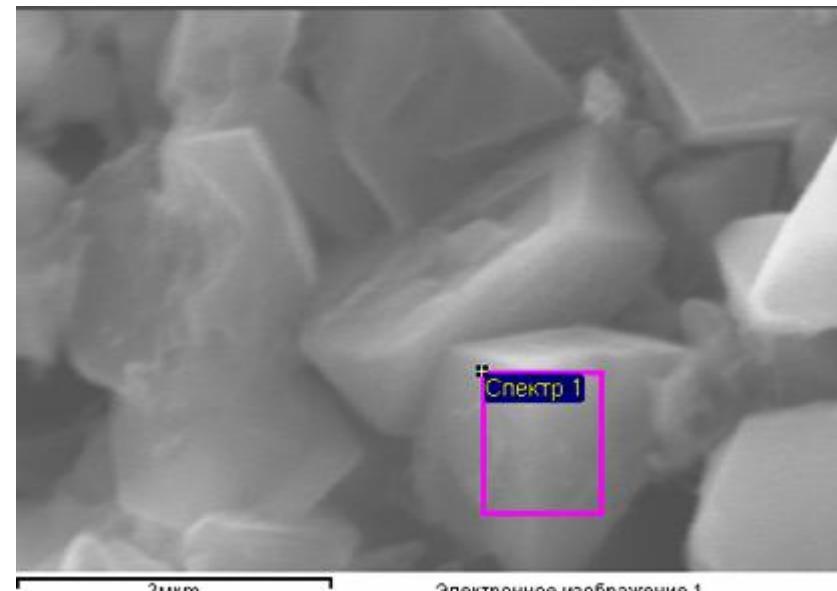
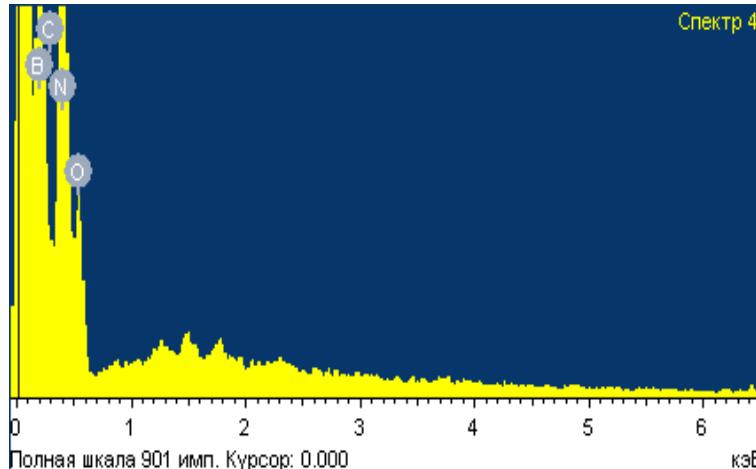


алмаз



графит

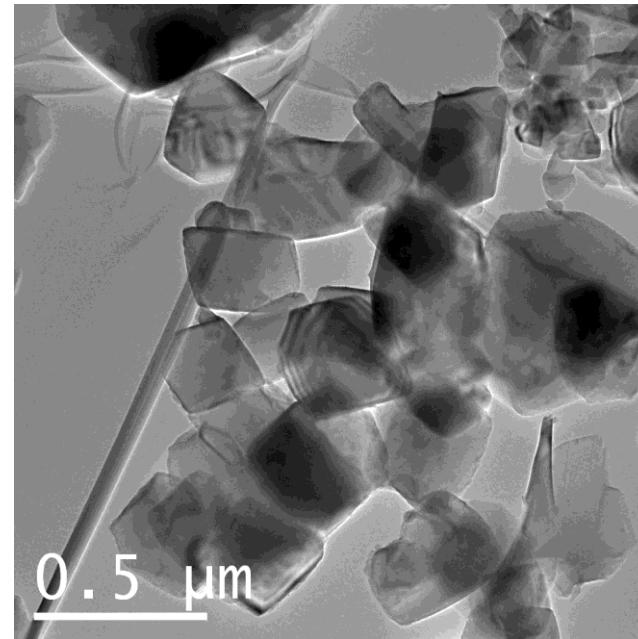
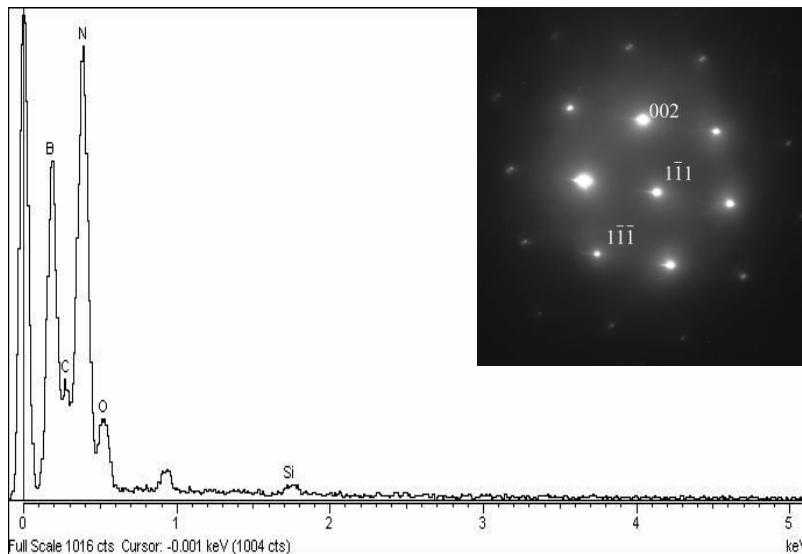
Результаты SEM (JEOL JSM-6390LV), анализатор **INCA**



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

B	C	N	O
42.8	11.9	37.1	8.2

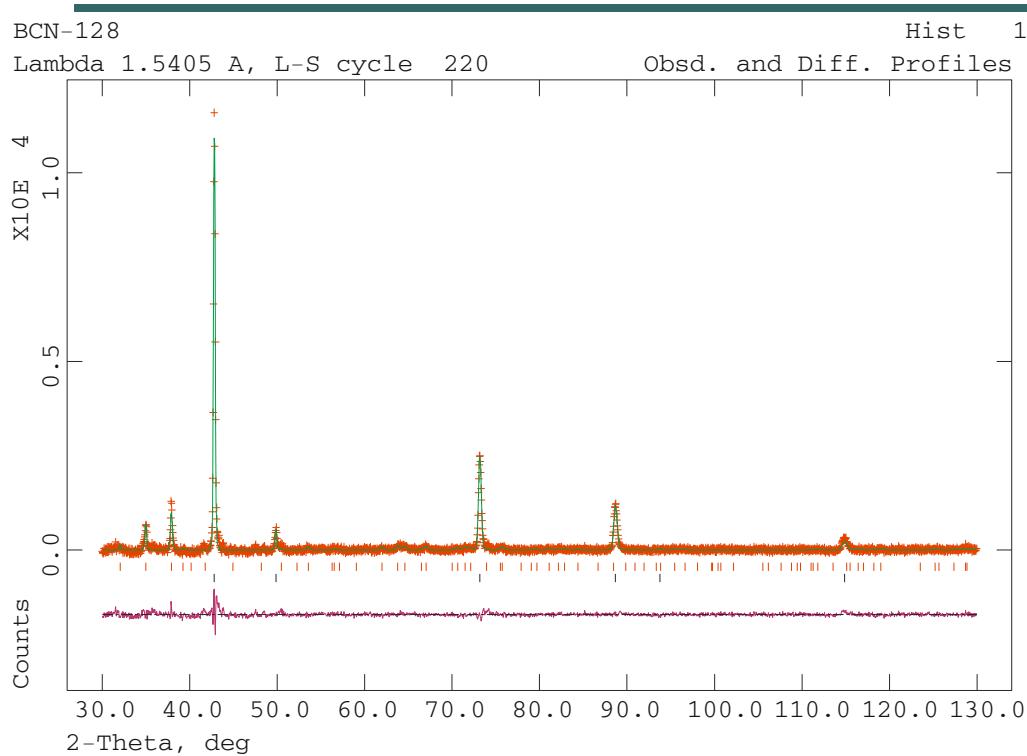
Анализ частиц новой кубической фазы методами ТЕМ



Средние значения по семи кристаллам состава фазы с кубической структурой

B	C	N	O
45.3	11.6	36.5	6.6

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



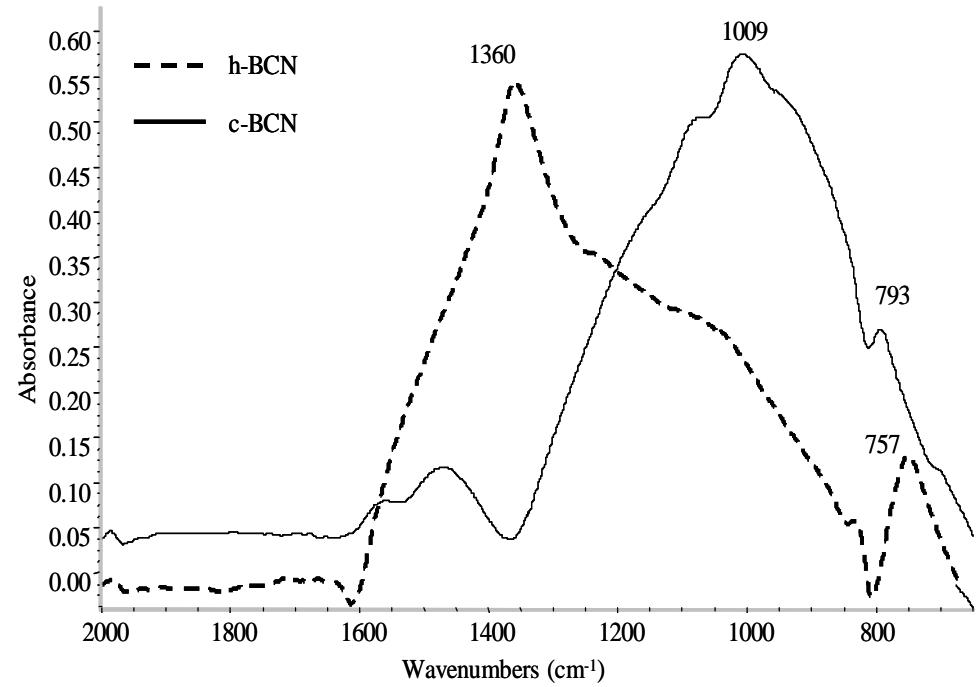
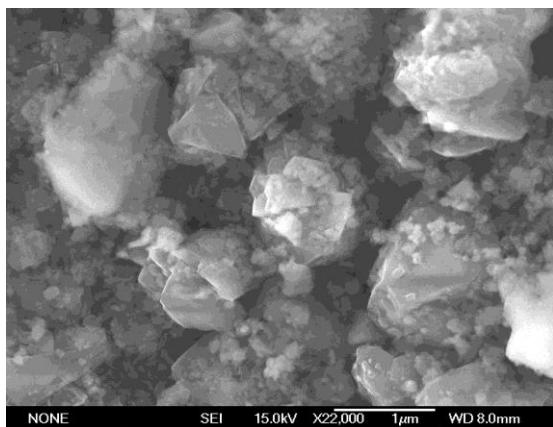
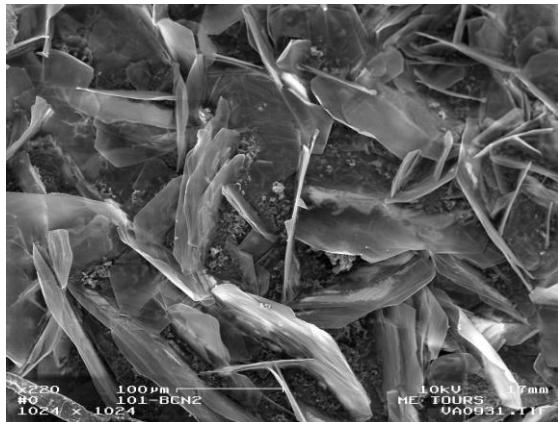
верхняя кривая – экспериментальные и расчетные данные,
нижняя кривая – разность между ними

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



Рамановские спектры кубической В-С-N фазы

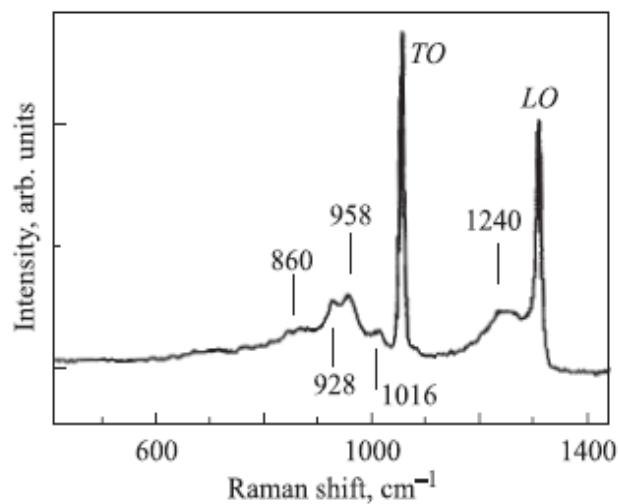
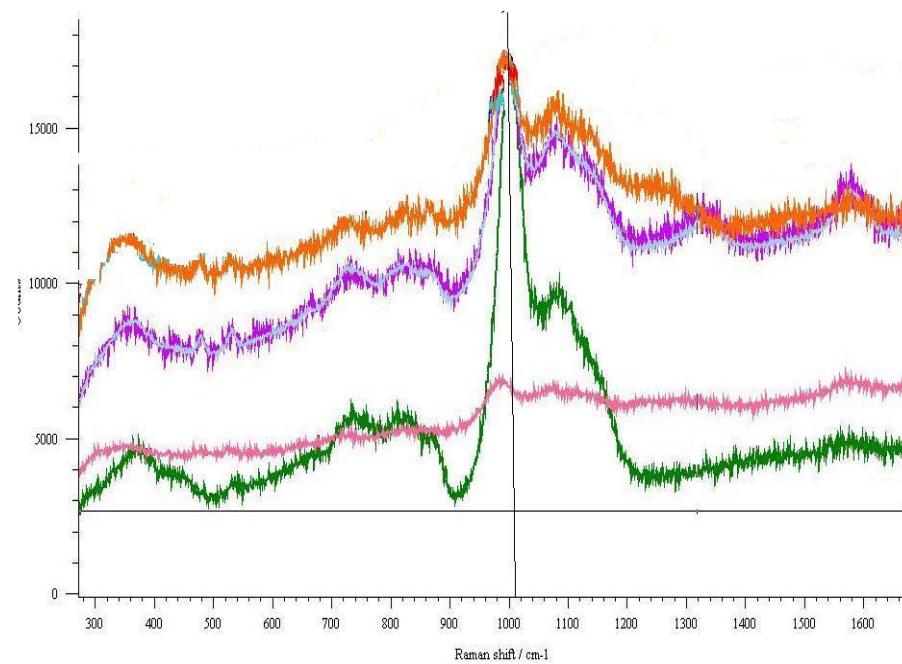
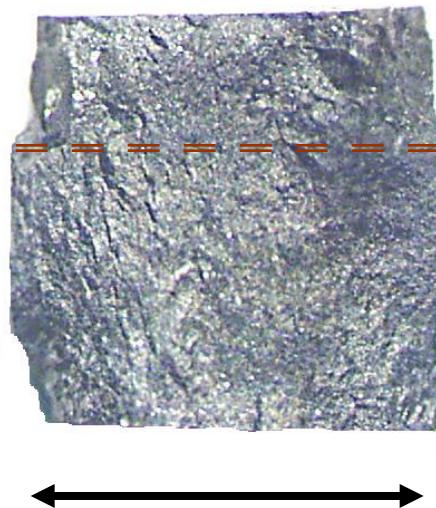


Рис. 3. Спектр рамановского рассеяния монокристалла *c*BN с характерной структурой вблизи линий *TO*- и *LO*-фононов.



Спеченный композит BCN-сBN

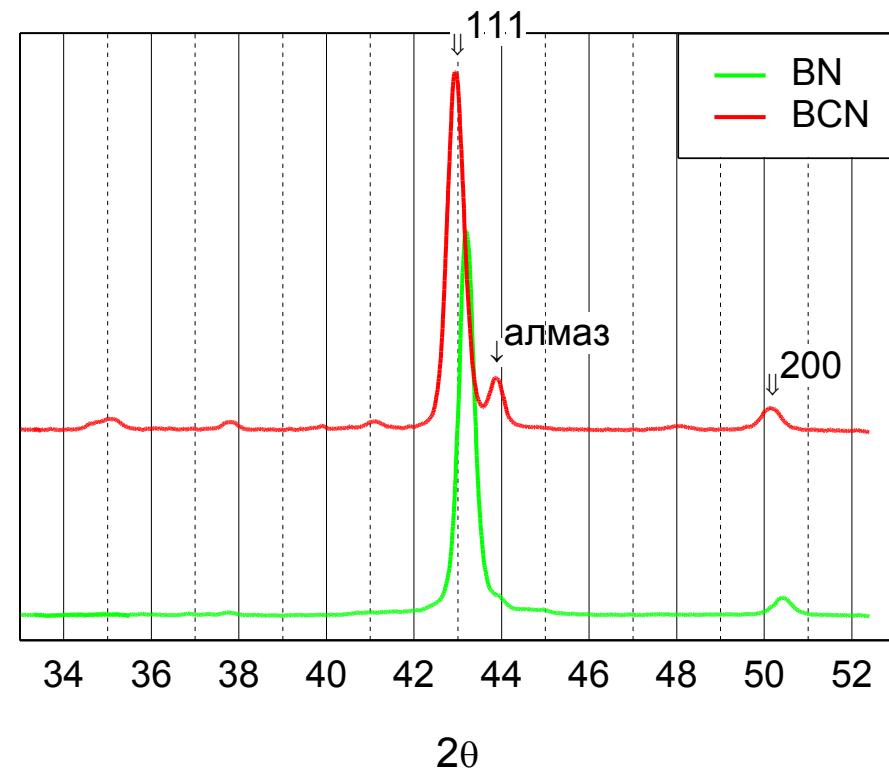


BCN

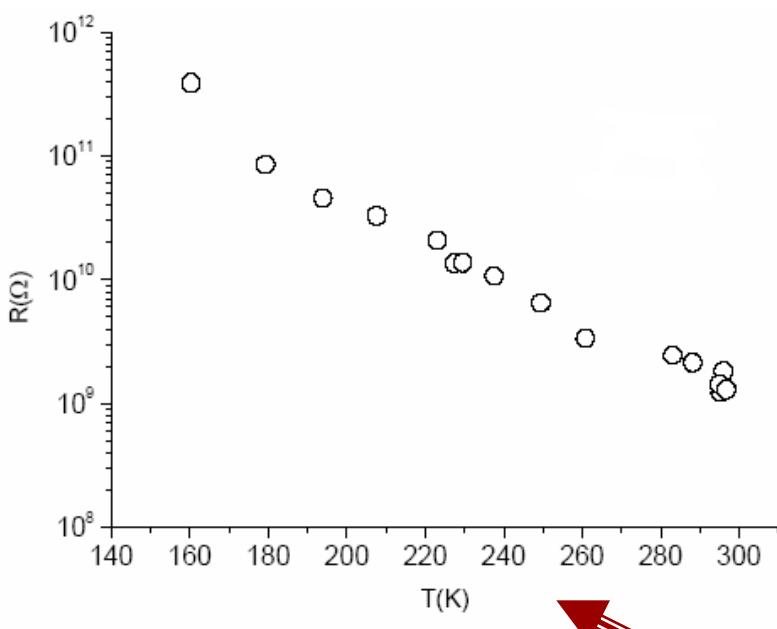
сBN

4ММ

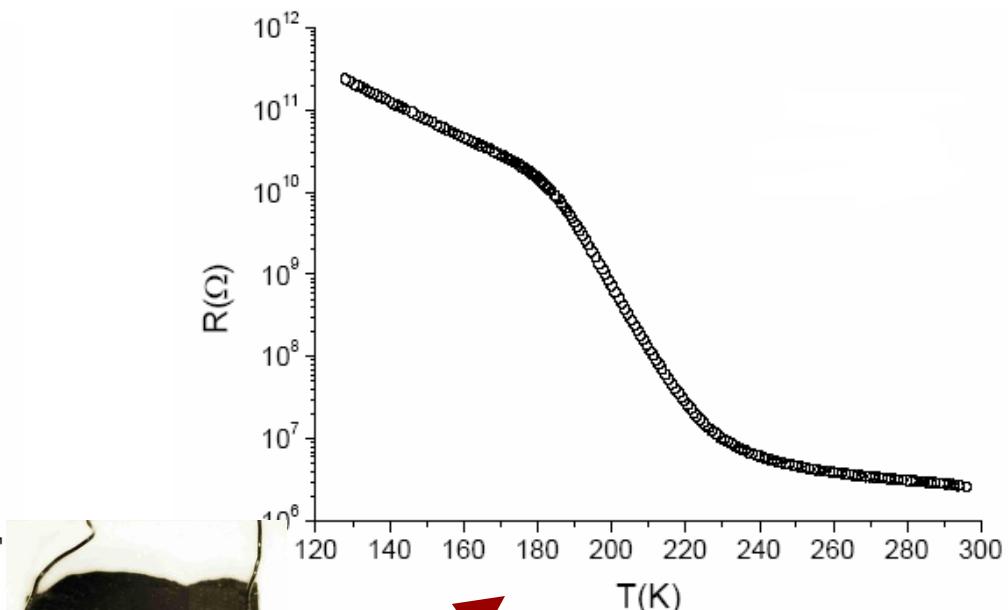
Интенсивность



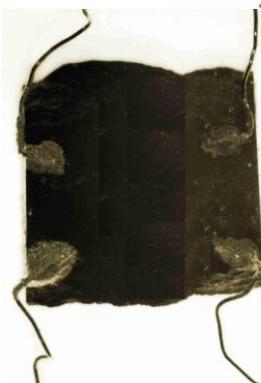
Температурная зависимость электросопротивления сBN и BCN



cBN



BCN



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При термобарической обработке смесей нитрида углерода и меламина 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-C-N фазу сnano и микроразмерными частицами удается 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 (cBN – 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-C-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,*