

УДК 539.2:548

©1995

## НАДКРИСТАЛЛИТНЫЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ В НИТРИДЕ БОРА

*В.С. Дедков, Ю.Ф. Иванов, В.В. Лопатин*

Научно-исследовательский институт высоких напряжений  
при Томском политехническом университете  
Поступила в Редакцию 16 марта 1994 г.

Установлена структура квазикристаллических образований (КО) с симметрией пятого порядка в пиролитическом нитриде бора. На основании полученных критического размера и корреляции параметров КО с плотностью материала предложен механизм их формирования. Предложенный механизм объясняет отсутствие КО в нитриде бора с ромбоэдрическим типом решетки и невозможность формирования замкнутых молекул BN по типу фуллеренов. Запрещенная симметрия комбинации кристаллических фрагментов позволяет рассматривать КО как квазикристаллическую организацию на надкристаллитном уровне в структурной иерархии поликристаллов.

В полученном методом газофазного осаждения [1] пиролитическом нитриде бора (ПНБ) после облучения нейтронами были обнаружены включения, обладающие симметрией пятого порядка [2]. Включения в форме пентагонов и пятиконечных звезд были идентифицированы как квазикристаллическая фаза BN.

В настоящей работе методами дифракционной электронной микроскопии проведены качественные и количественные исследования влияния нейтронного облучения, плотности ПНБ и температуры отжига на размеры и линейную плотность квазикристаллических образований (КО).

Фазовый состав, структура и плотность ПНБ определяются условиями осаждения. При расчетной плотности BN  $2.28 \text{ g/cm}^3$  плотность ПНБ варьировалась от 1.7 до  $2.15 \text{ g/cm}^3$ . Облучение ПНБ средней плотности ( $1.9\text{--}2.1 \text{ g/cm}^3$ ) осуществлялось в каналах реактора деления нейтронами реакторного спектра и быстрыми нейтронами (после кадмиевого фильтра). Интегральный флюенс изменялся до  $10^{24} \text{ m}^{-2}$ . Отжиг проводился в вакууме с давлением остаточных газов  $7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  в интервале температур  $150\text{--}2000^\circ\text{C}$  (время отжига 0.5 часа), а также при температурах 1700 и  $2000^\circ\text{C}$  изотермически длительностью 1, 2, 4 часа. Средние размеры КО и их плотность определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 методами планиметрии [3]. Объекты для электронной микроскопии препарировались методом ионного травления при ускоряющем напряжении 3.5–4 kV.

ПНБ — высокодисперсный текстурированный поликристаллический материал [4]. Основным его структурным элементом является пакет монослоев из бороазотных гексагонов. В зависимости от порядка укладки монослоев в пакетах можно получить ПНБ с гексагональной графитоподобной  $h$ -BN ( $P6_3/mmc$ ) и с ромбоэдрической  $r$ -BN ( $R3m$ ) решетками и турбостратный  $t$ -BN (с произвольно смещенными или развернутыми атомными монослоями) [5]. Стопки пакетов, возможно с различной укладкой монослоев в них образуют, кристаллиты. Форму кристаллитов можно аппроксимировать плоскими гексагональными призмами или дисками. Преимущественная ориентировка кристаллитов базисной плоскостью параллельно поверхности осаждения описывается аксиальной текстурой с осью  $\langle 001 \rangle$ , параллельной направлению нормального роста. Вдоль этого направления слои кристаллитов, повторяя рельеф поверхности, в местах выступов могут образовывать конусы роста [6], которые нарушают планарную укладку кристаллитов. Нарушение укладки кристаллитов снижает плотность материала. В ПНБ плотностью  $1.9\text{--}2.1\text{ г/см}^3$  кристаллиты в плоскости планарного роста имеют средний размер  $\bar{L}_a = 100\text{ нм}$  и разделены бесструктурными областями шириной  $\sim 60\text{ нм}$  [4]. Упорядочение планарной укладки кристаллитов сопровождается уменьшением размеров межкристаллитных областей вплоть до исчезновения и увеличением плотности поликристаллического материала [7] при величине близкой к плотности монокристалла  $h$ -BN ( $2.28\text{ г/см}^3$ ).

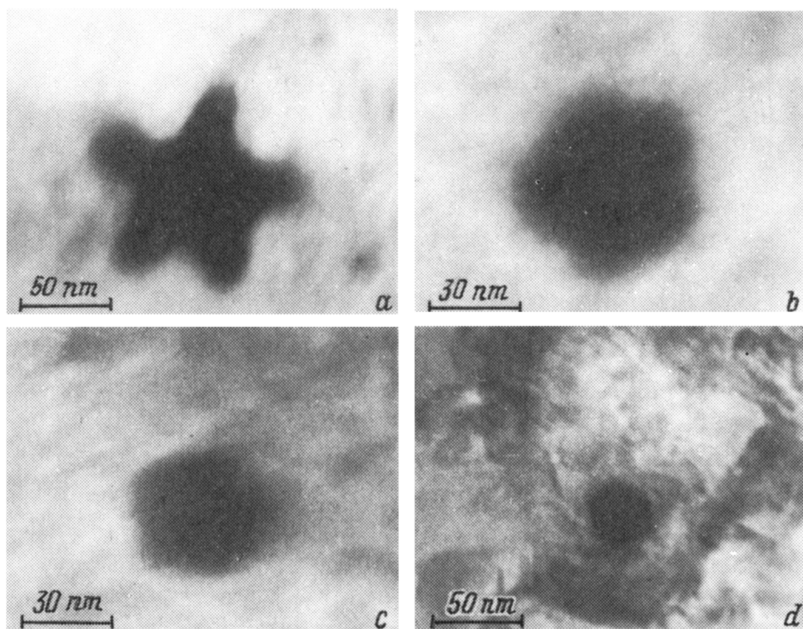
## 1. Результаты эксперимента

КО с запрещенной симметрией наблюдаются и в необлученном материале. Средние размеры КО и их линейная плотность (количество образований на единицу длины) существенно зависят от условий пиролиза и, естественно, от плотности материала. Наиболее высокая линейная плотность КО ( $\delta = 0.48\ \mu\text{м}^{-1}$  при средних размерах  $\bar{d} = 43\text{ нм}$ ) наблюдается в «рыхлом» ПНБ ( $1.7\text{ г/см}^3$ ), более низкая ( $\delta = 0.33\ \mu\text{м}^{-1}$ ,  $\bar{d} = 54\text{ нм}$ ) — в ПНБ средней плотности ( $1.9\text{--}2.1\text{ г/см}^3$ ). В плотном ( $>2.15\text{ г/см}^3$ ) и ромбоэдрическом ПНБ включений с запрещенной симметрией пятого порядка не наблюдается.

Размеры КО находятся в пределах от 30 до 90 нм. С увеличением размеров их форма изменяется от округлой к пентагональной и далее до правильной пятиконечной звезды (рис. 1).

В [8] были исследованы КО в сильно рупорядоченном турбостратном ПНБ. Методами электронной микроскопии было показано, что наблюдаемые образования являются многократно сдвоенными частицами  $h$ -BN с плоскостью двойникования (112) и общим направлением [201], совпадающим с осью пятого порядка. В осажденном при температуре  $1800^\circ\text{C}$  ПНБ КО имели в основном форму пятиконечной звезды средних размеров  $\sim 100\text{ нм}$ , а при температуре  $2000^\circ\text{C}$  — форму пентагона размером до 300 нм.

В исследованных нами ПНБ с плотностью  $1.7\text{--}2.1\text{ г/см}^3$  КО имели меньшие размеры, но сходные морфологию и дифракционные картины. Микродифракция от участков, содержащих КО (рис. 2, б), дает

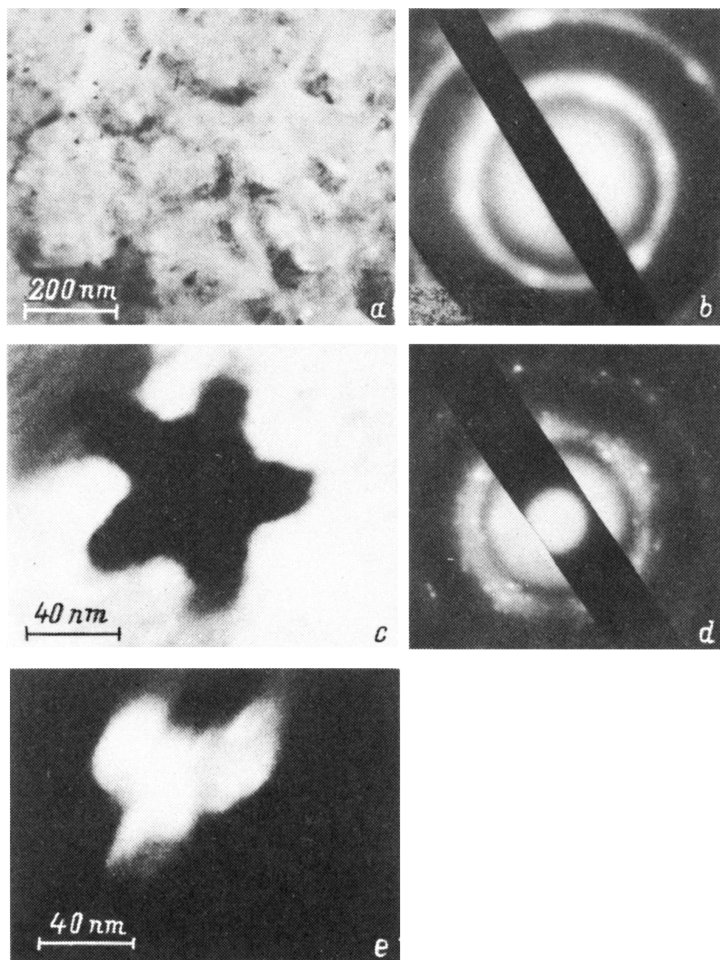


**Рис. 1.** Морфология двойниковых КО.  
*a-d* — последовательность изменения формы.

целый спектр плоскостей обратной решетки *h*-BN (рис. 2,*d*). В отсутствие КО (рис. 2,*a*) наблюдается ограниченный набор дебаевских колец (рис. 2,*b*), что характерно для текстурированных материалов. На темнопольных изображениях КО выявляются как агрегаты, состоящие из отдельных кристаллитов (рис. 2,*e*). Следовательно, наблюдаемые в исследуемых типах ПНБ КО действительно являются сдвойникованными частицами *h*-BN и обладают запрещенной симметрией лишь с точки зрения морфологии.

На увеличенных изображениях некоторых крупных КО обнаруживаются границы между секторами, совпадающие с плоскостями двойникования. В то же время высокоразрешающие изображения центра КО в форме звезды [8] имеют регулярную двойниковую состыковку между лучами. По-видимому, при увеличении размеров двойниковое сопряжение кристаллических решеток нарушается и КО разбиваются на пять отдельных кристаллитов, сохраняющих двойниковую ориентацию. Такие КО можно рассматривать как квазикристаллическую организацию на надкристаллитном уровне в структурной иерархии поликристаллов.

Облучение нейтронами приводит к увеличению средних размеров КО с 54 до 70 нм при незначительном возрастании их линейной плотности. При этом более эффективно воздействуют нейтроны реакторного спектра. Это обусловлено, по всей видимости, тем, что из-за



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения структуры ПНБ плотностью  $\sim 1.9 \text{ г/см}^3$ .

*a* — светлое поле участка без КО, *b* — микродифракция от того же участка, *c* — светлое поле участка с КО, *d* — микродифракция от КО (кружком показаны рефлексии, в которых получено темное поле), *e* — тот же участок с КО в темном поле.

большого сечения реакции тепловых нейтронов  $n + {}^{10}\text{B} \rightarrow \alpha(1.77 \text{ MeV}) + {}^7\text{Li}(0.79 \text{ MeV})$  в области каскада столкновений выделяется значительная энергия. Если каскад смещений находится в области КО или его зародыша, то при этом возникают волны плотности с симметрией пятого порядка [9]. В таком случае рекристаллизация резупорядоченной области может привести к росту размера КО и увеличению их линейной плотности.

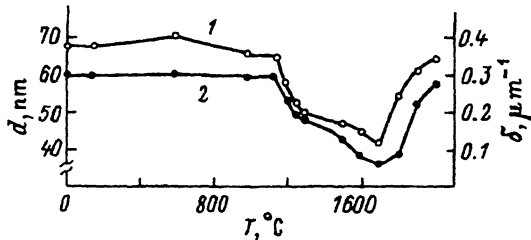


Рис. 3. Зависимость среднего размера  $\bar{d}$  (1) и линейной плотности  $\delta$  КО (2) от температуры отжига.

При отжиге облученного ПНБ существенные изменения размеров и линейной плотности происходят в интервале температур 1200–2000°C (рис. 3). Наибольшее снижение размеров и плотности наблюдается при температуре 1700°C. Увеличение температуры отжига выше 1700°C приводит к восстановлению исходных размеров и плотности при 2000°C.

Длительный изотермический отжиг необлученного и облученного нейтронами ПНБ приводит к снижению линейной плотности и уменьшению размеров КО до 30 nm на начальном этапе термообработки; далее эти параметры практически не меняются.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об устойчивости КО вплоть до температуры 1200°C. При более высоких температурах их поведение неоднозначно: они либо растут, либо уменьшаются в размерах преимущественно за счет изменения длины лучей при практически неизменном размере ядра. Ранее уже отмечалось, что ни округлых, ни тем более пентагональных и звездообразных КО размерами менее 30 nm не наблюдается при любых видах воздействия. Следовательно, существует минимальный критический размер КО, названный ядром (~ 30 nm), выше которого они устойчивы вплоть до 2000°C.

Все рассмотренные выше результаты относятся к анализу структуры ПНБ в плоскости осаждения. При исследовании структуры косых срезов было рассмотрено строение КО в зависимости от ориентации их к поверхности осаждения. Звездообразные и пентагональные КО наблюдаются вплоть до 75° среза к поверхности осаждения. Размеры их практически не зависят от ориентации. В торцевых срезах КО не обнаружены. На рис. 4 приведено распределение линейной плотности КО в зависимости от угла среза совместно с функцией распределения ориентировок кристаллитов. «Текстура» линейной плотности более острая, следовательно КО формируются с большей вероятностью в планарной плоскости.

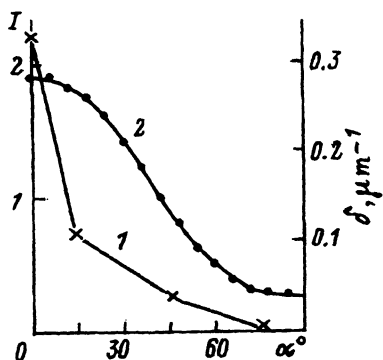


Рис. 4. Зависимость линейной плотности КО  $\delta$  (1) от угла среза  $\alpha$  и текстурная кривая (2).

## 2. Обсуждение результатов

В работе [1] отмечалось, что при газофазном осаждении пирографита, структурного аналога  $h$ -BN, при большом пересыщении по углероду зародышеобразование может происходить уже в газовой фазе. В этом случае в нормально растущую на поверхности структуру осажденных слоев включаются частицы материала, сформировавшиеся в газовой фазе и выполняющие роль «выступов», нарушающих планарную укладку кристаллитов. Искажения плотной упаковки кристаллитов в результате их разориентации снижают плотность осажденного материала. Справедливо предположить аналогичную ситуацию и для ПНБ. В этом случае в газовой фазе происходит формирование очень мелких (нанометрового диапазона) частиц  $h$ -BN. Энергетически более выгодными дефектами нанометровых частиц оказываются дисклинации, а не дислокации, что приводит к необычным структурным формам, в частности пентагональным [10]. Такие пентагональные наночастицы  $h$ -BN с дисклинацией осаждаются на поверхность, нарушая планарную укладку, что снижает плотность ПНБ. Корреляция линейной плотности КО с плотностью ПНБ подтверждает справедливость такого предположения.

Рассмотрим возможные механизмы формирования зародышей двойниковых КО в газовой фазе в процессе синтеза. Методами масс-спектрометрии и химического анализа было установлено образование ряда циклических моно-, ди- и тримеров BN в газовой фазе [1]. Для получения пентагонального зародыша необходимо, чтобы сформировался неполный цикл из пяти мономеров и крайние замкнулись. Такой зародыш в форме купола является участком поверхности икосаэдра с усеченными вершинами. Рост зародыша в направлении оси пятого порядка (нормальный рост) сводится к повторению цикла. Повторяющиеся циклы гексагонов формируют кристаллическую решетку  $h$ -BN, атомы смежных слоев которой расположены друг над другом. Поэтому в ПНБ с ромбоэдрической решеткой, атомные слои которой смещены относительно друг друга, КО не наблюдаются. Планарный рост зародыша может идти путем формирования замкнутой поверхности, составленной из чередующихся пентагонов и гексагонов. Значит, в принципе возможно образование большей молекулы BN — аналога фуллеренов. Однако в отличие от фуллеренов, состоящих из атомов одного сорта C, молекулы BN должны иметь по три связи между одноименными атомами (B-B или N-N) либо по три примесных атома или вакансии на каждый пентагон. Ясно, что образование молекулы, состоящей на  $3/5$  из дефектов, маловероятно. Планарный рост с единственным дефектом на каждый цикл более выгоден. Поэтому при развитии зародыша формируются двойниковые образования, которые могут трактоваться как частицы с дисклинацией.

Если предположить, что каждый образовавшийся пентагональный зародыш достигает поверхности осаждения, то доля пентагональных частиц должна коррелировать с вероятностью образования таких зародышей. Оценим вероятность образования пентагональных зародышей. Для этого представим неполный цикл из пяти гексагональных мономеров как комбинацию геометрических фигур — гексагонов. Составим конфигурацию пятичленного цикла последовательным присоединением гексагонов. Положим, что все комбинации с каждым последующим

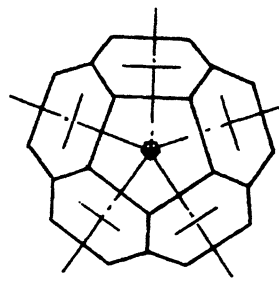


Рис. 5. Схема зародыша КО.

гексагоном равновероятны. Сочленению гексагонов с одной общей стороной припишем вес, равный 1; с двумя общими сторонами — 2. Тогда вероятность образования пятичленного неполного цикла составит  $6.3 \cdot 10^{-3}$ . Измеренная с учетом текстуры доля КО в ПНБ средней плотности составила  $4.3 \cdot 10^{-3}$ , что дает удовлетворительное совпадение с рассчитанной вероятностью образования пятичленных циклов и подтверждает предположение о механизме возникновения двойниковых образований в ПНБ.

Далее, обратимся к критическому размеру КО, величина которого определена экспериментально и составляет 30 нм. Полагаем, что имеется пентагональный зародыш — цикл из пяти гексагонов (рис. 5), ко-

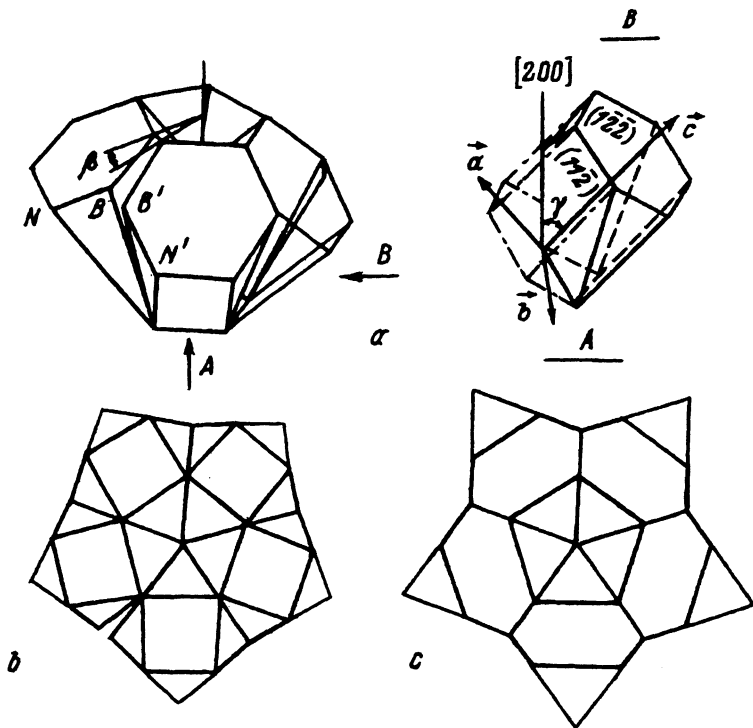


Рис. 6. Кристалл-геометрическая схема двойникового КО.

*a* — общий вид, *b* — вид снизу, *c* — вид сверху. Угол между общим направлением [201] и осями призмы с  $\gamma = 37^\circ$ . Тонкими линиями (*b*, *c*) показана трансформация ядра в звездобразное КО при преимущественном росте выступающих граней.

торый растет как в плоскости гексагонов, так и нормально к ним. Пять гексагональных призм (прообразов элементарной ячейки  $h$ -BN) (рис. 6) при двойниковой состыковке имеют дефицит угла  $\beta = 1.55^\circ$ , который по мере удаления от центра приводит к осязатому увеличению расстояния между секторами, формирующимися в процессе роста (на рис. 6 обозначено  $N-N'$ ). Увеличение этого расстояния сопровождается изменением ориентации связей  $N-B$  и  $N'-B'$  на двойниковых границах и, когда оно превысит длину связей, они разрываются. Этому моменту соответствует максимально напряженное состояние, чем, вероятно, объясняется стабильность размера КО. После разрыва связей каждый сектор растет автономно, формируя лучи. Удаление от центра, при котором происходит разрыв связей, составляет 16 нм, что соответствует критическому размеру системы 32 нм, близкому к экспериментально наблюдаемому минимальному размеру КО.

Таким образом, наблюдаемые в ПНБ КО являются особой формой надкристаллитной организации материала — закономерной компоновкой пяти областей с кристаллической упаковкой атомов. Осью симметрии пятого порядка обладает надкристаллитная структура, в то время как составляющие ее кристаллиты не имеют кристаллографически запрещенной симметрии. Дефицит угла при двойниковой состыковке пяти кристаллитов  $h$ -BN приводит к размерному ограничению области их существования. Так, КО размером менее 30 нм не наблюдаются; при размерах более 30 нм они термически устойчивы. По-видимому, существует ограничение размеров и «сверху». В крупных КО двойниковая состыковка может нарушаться, и они распадаются на отдельные кристаллиты, сохраняя при этом двойниковую ориентацию. Зарождение КО в газовой фазе в условиях пересыщения, а также увеличение их размеров при облучении нейтронами свидетельствует о неравновесном характере процессов формирования таких структур.

### Список литературы

- [1] Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов / Под ред. В.С.Шпака и Р.Г.Аварбэ. Л.: ГИПХ, 1976. 101 с.
- [2] Лопатин В.В., Иванов Ю.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 11. С. 466–467.
- [3] Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 208 с.
- [4] Ледков В.С., Иванов Ю.Ф., Лопатин В.В., Шарупин Б.Н. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 2. С. 217–222.
- [5] Pease R.S. // Acta Cryst. 1952. V. 5. N 3. P. 356–361.
- [6] Шарупин Б.Н., Кравчик А.Е., Ефременко М.М. и др. // ЖПХ. 1990. № 8. С. 1698–1701.
- [7] Арефьев К.П., Боев О.В., Воробьев С.А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 3179–3183.
- [8] Hiraga K., Oku T., Hikabayashi M. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. N 2. P. 130–134.
- [9] Калугин П.А., Китаев А.Ю., Левитов Л.С. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 3. С. 119–121.
- [10] Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. Дисклинация и ротационная деформация твердых тел. Л.: ФТИ, 1988. С. 47–83.