

Особенности структуры частиц нитрида бора, получаемого методом карботермического синтеза

**В. И. Ляшенко, Г. С. Олейник, А. В. Котко, Э. В. Прилуцкий,
И. В. Уварова, В. М. Верещака**

Представлена классификация структурных типов частиц графитоподобного нитрида бора, получаемого методом карботермического восстановления оксида бора в среде азота (в интервале температур 1000—1450 °С) с использованием сахарозы как источника углеродной составляющей. Классификация проведена по кристалломорфологическим признакам частиц, структурным механизмам формирования и температурам образования.

Введение

Графитоподобный нитрид бора гексагональной модификации, который находит широкое применение в промышленности, обычно получают методом карботермического синтеза. Основной структурной составляющей такого BN являются частицы пластинчатой формы с развитой поверхностью, ограниченной базисной плоскостью (0001). Размеры частиц в этой поверхности составляют не более 3—5 мкм, толщина — 0,5—0,7 мкм. В работах [1, 2] впервые показано, что при использовании в этом методе получения BN сахарозы, как источника углерода, нитрид бора образуется уже при $T = 1000$ °С, а при $T \geq 1200$ °С в продукте синтеза, наряду с частицами в форме пластин, образуются и нанотрубки. Дальнейшими электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что в таких условиях синтеза в интервале $T = 1100—1450$ °С формируется большое множество разнообразных частиц, отличающихся размером, морфологией, фазовым составом и субструктурой. В данной работе приведена их классификация по кристалломорфологическим признакам, температурам образования и структурным механизмам формирования.

Результаты исследования и их обсуждение

Прежде чем остановиться на вопросе классификации, рассмотрим установленные нами особенности структурного состояния BN, которое формируется на стадии, предшествующей появлению разнообразных форм его частиц. Нитрид бора, образующийся в интервале 900—1000 °С, представлен в виде агрегатов, имеющих высокопористую сотовую субструктуру. На микроэлектронограммах (МЭГ) от таких агрегатов обычно выявляются три широких размытых кольца слабой интенсивности (рис. 1, а). Они соответствуют отражениям 002, 100 и 110 графитоподобного нитрида бора. Такой вид отражений свидетельствует о сильном разупорядочении BN, что подтверждают и результаты рентгеновских исследований. По данным работы [2], d_{002} нитрида бора, синтезированного в таких условиях, составляет 0,3414 нм. В агрегатах продукта, получаемого при 1100 °С или при 1000 °С, но с длительной

© В. И. Ляшенко, Г. С. Олейник, А. В. Котко, Э. В. Прилуцкий,
И. В. Уварова, В. М. Верещака, 2008

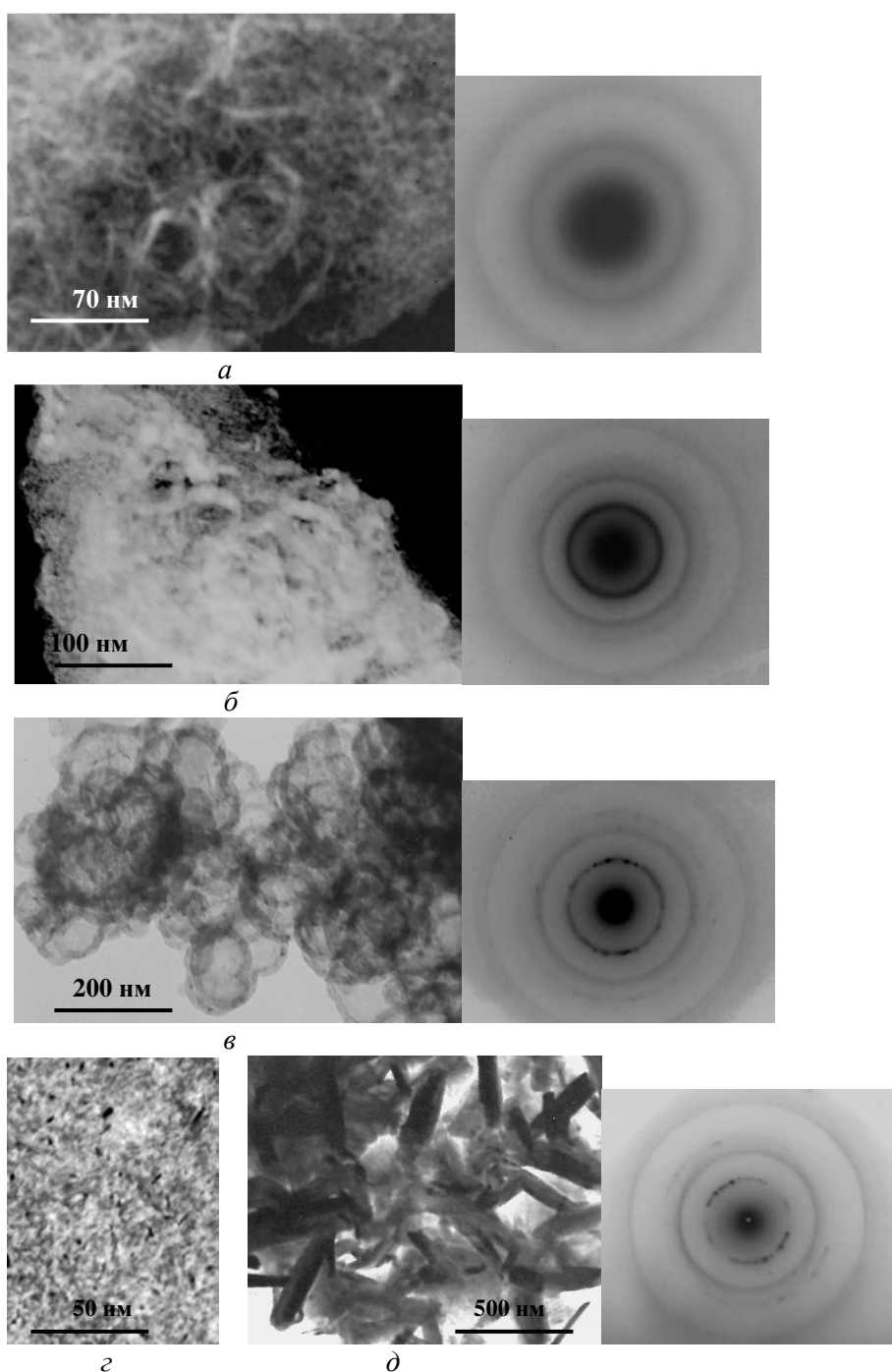


Рис. 1. Эволюция субструктуры агрегатов BN с ростом температуры его синтеза (°C): *а* — 1000; *б* — 1100—1200; *в* — 1300; *г* — 1100; *д* — 1300—1350.

изотермической выдержкой (до 3 ч), наряду с указанной субструктурой появляется новая. Она представлена в виде локальных высокоплотных областей, которые состоят из замкнутых образований округлой формы (диапазон сечений — 2—30 нм), часто содержащих округлую полость в центре. На МЭГ от этих областей появляется система кольцевых

отражений $00l$ ($l = 2, 4, 6$). Особенностью является то, что кольцо 002 при этом является очень сильным по сравнению со всеми остальными (рис. 1, б). С укрупнением указанных образований до размеров $50\text{--}70$ нм, что имеет место при $T = 1200$ °С или 1100 °С, но с длительной изотермической выдержкой, на МЭГ от их групп кольцо 002 составлено точечными отражениями. Иногда такие отражения находятся на тяжах, пересекающих кольцо (рис. 1, в). В агрегатах BN, синтезированного при $T = 1100\text{--}1200$ °С, наряду с замкнутыми частицами содержатся также частицы пластинчатой формы, имеющие вид вытянутых четырехугольников, а также их сростки (рис. 1, з). На МЭГ от областей с высокой плотностью таких частиц обычно наблюдаются сильные кольца 002 , а от единичных частиц — отражения в виде узловых рядов $00l$. На темнопольных изображениях агрегатов в 002 при этом видны пластинки и микрополосчатая субструктура в замкнутых частицах. В приповерхностных областях агрегатов BN, синтезированного при $T = 1300\text{--}1350$ °С, выявляются пластинки, наличие которых обусловлено присутствием в агрегатах ограненных элементов структуры анизометричной формы (рис. 1, д).

Отмеченные особенности эволюции субструктуры агрегатов и характера МЭГ от них для BN, синтезированного в интервале $1000\text{--}1300$ °С, можно объяснить, основываясь на следующих известных литературных данных. Рентгеновскими исследованиями установлено [3], что укрупнение частиц BN сопровождается упорядочением, при этом отражение 002 усиливается. Усиление этого отражения всегда наблюдается при упорядочении углерода. Результаты исследований методом электронной микроскопии высокого разрешения [4] свидетельствуют о том, что турбостратный нитрид бора содержит пакеты базисных слоев толщиной $0,5\text{--}3$ нм. Причем упаковка слоев соответствует как гексагональной, так и ромбоэдрической модификациям BN. Эти данные позволяют предположить, что в исследуемом нитриде бора проходит структурное упорядочение путем укрупнения и замыкания пакетов базисных слоев и формирования таким образом частиц с оболочечной структурой, то есть онионоподобных, а также образования частиц анизометричной формы. Появление на МЭГ отражений 004 и 006 , а на кольцах 002 , точечных отражений от систем таких частиц (см. рис. 1, в—д) может рассматриваться как непосредственное подтверждение протекания этого процесса. Еще одним подтверждением упорядочения такого BN с возникновением новых элементов структуры могут служить также данные работы [5], где установлено, что упорядочение турбостратного BN при высоких давлении и температуре проходит с образованием наночастиц, имеющих в плоскости электронно-микроскопического изображения форму вытянутых четырехугольников.

Далее остановимся на вопросах классификации частиц исследуемого BN, описании особенностей их структуры и фазового состава, а также механизмов формирования.

Если в основу классификации будет положен кристалломорфологический признак, то можно выделить четыре основных структурных типа частиц, которые возникают при синтезе BN в интервале $T = 1000\text{--}1450$ °С: онионоподобные частицы (ОЧ), трубки цилиндрические (ТЦ) и ограненные (ТО), пластинки (П). Каждая из указанных четырех

морфологических структур, в свою очередь, имеет множество разновидностей и представлена в виде элементов различных масштабов — от единиц до сотен нанометров. Основные кристалломорфологические формы трубок отличаются фазовым составом: ТЦ состоят из гексагональной, а ТО — из ромбоэдрической фазы BN. Трубки цилиндрические имеют ось удлинения типа $[1\bar{1}20]$, а ТО — $[0001]$; боковые поверхности трубок первого типа ограничены базисной плоскостью, второго — призматическими.

В случае классификации по механизмам роста выявленные разновидности частиц могут быть разделены на: а) ростовые, то есть образующиеся с реализацией стадии зарождения и (или) кристаллизации на поверхности подложки; б) структуры перестройки и распада, возникающие при превращении одной морфологической формы частицы в другую.

Онионоподобные частицы формируются в конденсированном продукте синтеза (1000—1300 °С) и газовой фазе (при ≥ 1300 °С), а также образуются как структуры распада (>1400 °С) ТЦ. Во всех случаях они представляют собой замкнутые пакеты различной толщины, состоящие из базисных слоев нитрида бора. В твердой фазе ОЧ возникают на основе турбостратного нитрида бора. В этом случае ОЧ в продукте синтеза представлены в виде сростков и отдельных групп; их огранка близка к округлой. При температуре синтеза 1000—1100 °С диапазон их сечений (в плоскости электронно-микроскопического изображения) составляет 2—70 нм. С ростом температуры синтеза до 1300 °С их размеры возрастают до 100 нм (см. рис. 1, *в*). При этом ОЧ в приповерхностных областях агрегатов приобретают полиэдрическую огранку, чаще всего форму шестигранника.

Наибольшее разнообразие морфологических форм ОЧ возникает при росте из газовой фазы. Они могут быть полыми, в форме шапочек (с доньшком) округлой и ограниченной форм, а также имеющих хорошо выраженную морфологию луковицы (рис. 2, *а—д*). В ОЧ с включениями в узелках, наряду с бором и азотом, содержатся также углерод и следы железа (по данным исследований методом рентгеноспектрального микроанализа). Диапазон сечений таких независимых ОЧ составляет 20—200 нм, вплоть до появления частиц гигантских размеров — 500 нм и более.

Онионоподобные частицы, формирующиеся из газовой фазы, образуют различного рода сростки как между полностью замкнутыми их разновидностями, так и при сочетании замкнутых и разомкнутых. В условиях синтеза при $T = 1400—1450$ °С они растут как автономно, образуя при этом шейки срастания с трубками или между собой, так и возникают в шаровидной форме как элементы срастания ТЦ (рис. 2, *д*). Часто ОЧ возникают при коалесценции ТЦ, объединяя при этом растущие их поверхности (рис. 2, *е*).

Онионоподобные частицы появляются также в форме колец при распаде цилиндрических трубок (рис. 3, *а*), формируются в виде групп как элементы “диссоциации” таких трубок (рис. 3, *б*) или возникают в объеме разомкнутых ОЧ как составляющих ТЦ. Анализ МЭГ от групп ОЧ позволяет заключить, что они независимо от температуры синтеза и механизма формирования являются поликристаллическими образованиями.

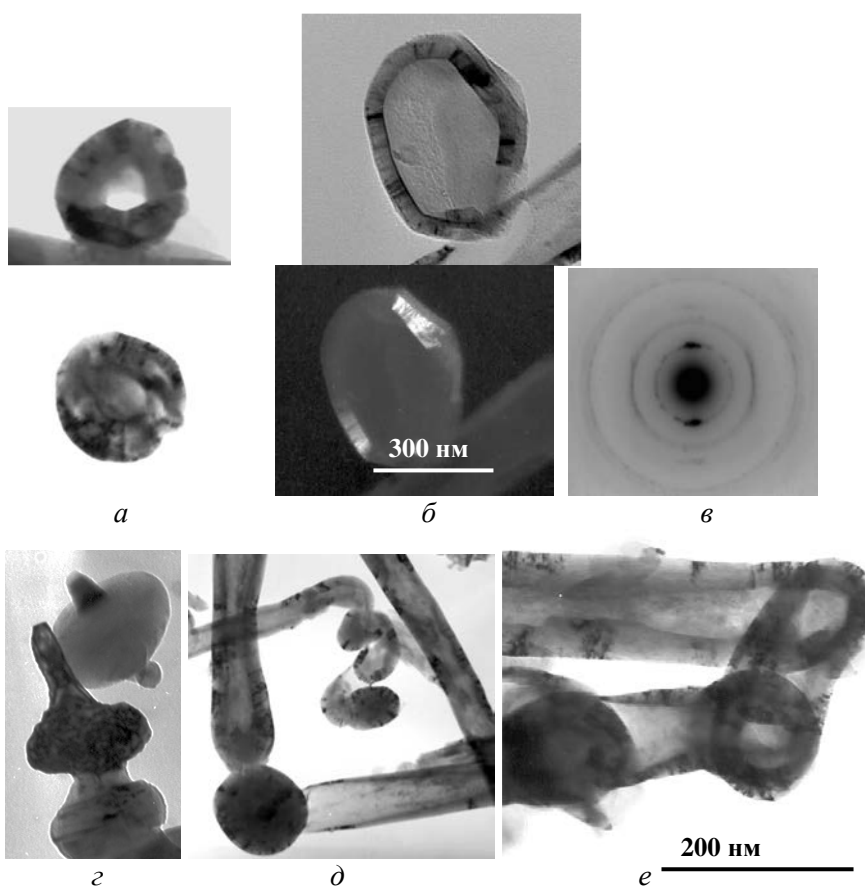


Рис. 2. Типичные морфологические разновидности onionподобных частиц BN, формирующихся из газовой фазы: *a* — округлые полые и закрытые; *б* — ограниченные (типа шапочки) (светло- и темнопольное изображения); *в* — МЭГ; *г* — луковичной морфологии; *д* — в форме шара; *е* — анизометричные, формирующиеся как элементы коалесценции трубок.

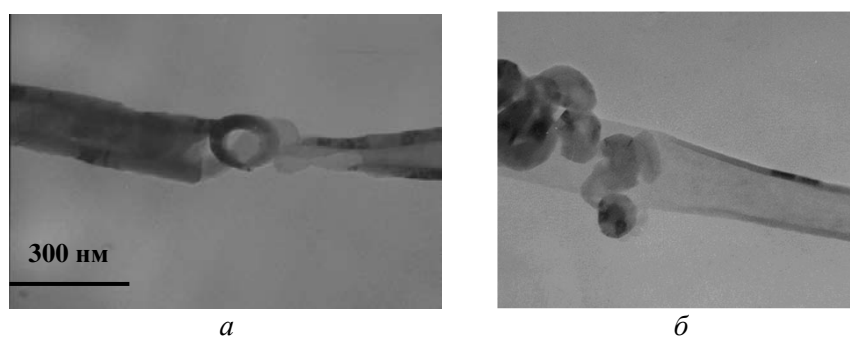


Рис. 3. Типичные разновидности ОЧ BN, образующихся при распаде трубок.

Начиная с температуры синтеза 1200 °С ОЧ состоит из упорядоченного BN. Отличительная особенность МЭГ с высокой долей упорядоченного BN — это сильное кольцо 002, составленное точечными отражениями. МЭГ от ОЧ округлой и гранной форм являются однотипными и имеют одинаковую субструктуру — микрополосчатость, расположенную в плос-

кости ободка перпендикулярно плоскостям огранки. Микрополосчатость выявляется как на светло-, так и на темнопольных (в 002 отражении) изображениях (см. рис. 2, б). Заметим, что, по результатам наших исследований, подобная микрополосчатость является типичным дефектом, наблюдаемым в призматических сечениях частиц хорошо упорядоченного графитоподобного нитрида бора, а также графита, получаемых промышленными способами. Мы предполагаем, что микрополосчатость обусловлена наличием тонких релаксационных двойников, формирование которых вызвано напряжениями термической и упругой анизотропии в нитриде бора и графите. Визуализация микрополосчатости в отражении 002 может быть свидетельством того, что в ОЧ содержатся так называемые ~90-градусные двойники, типичные для металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой [6]. При возникновении таких двойников базисная плоскость становится близкой к призматической ориентировке и наоборот. При этом в двойниковой прослойке изменяется масштаб протяженности областей огранки этими плоскостями по сравнению с матричной составляющей: происходит сжатие по оси *c* и удлинение по оси *a*.

В агрегатах BN, синтезированного при $T = 1100\text{—}1300\text{ }^\circ\text{C}$, крайне редко наблюдаются образования частиц в форме трубок. Встречаются только структуры, представляющие собой цепочки сросшихся ОЧ. Рост трубок осуществляется только из газовой фазы и проходит при $T \geq 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Этот процесс всегда начинается от поверхности агрегатов, содержащих элементы структуры в форме ОЧ (рис. 4) или ограненные анизометричной формы (см. рис. 1, з). Именно эти конфигурации частиц в агрегатах и являются центрами (зародышами) роста трубок.

В группе ТЦ можно выделить две разновидности: трубки непрерывного и прерывистого роста. Первые состоят преимущественно из прямолинейных трубок со сплошной полостью по всей длине (рис. 5, а, б). Они растут открытым концом. Трубки прерывистого роста характеризуются значительным разнообразием морфологических форм. Это трубки с узелковой (бамбуковой) субструктурой, состоящие из фрагментов непрерывных трубок, разделенных ОЧ, или из сростков ОЧ (рис. 5, в).

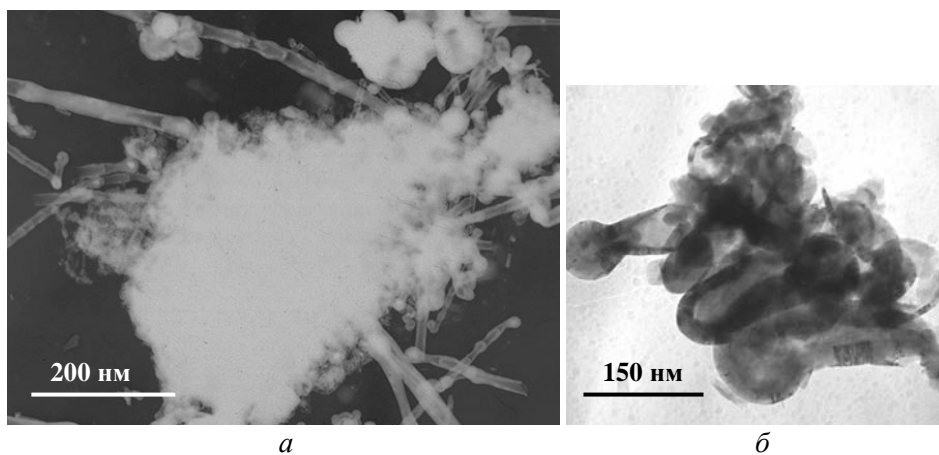


Рис. 4. Общий вид (а) и фрагмент увеличенного изображения (б) агрегата ОЧ, от поверхности которого начинается рост трубок.

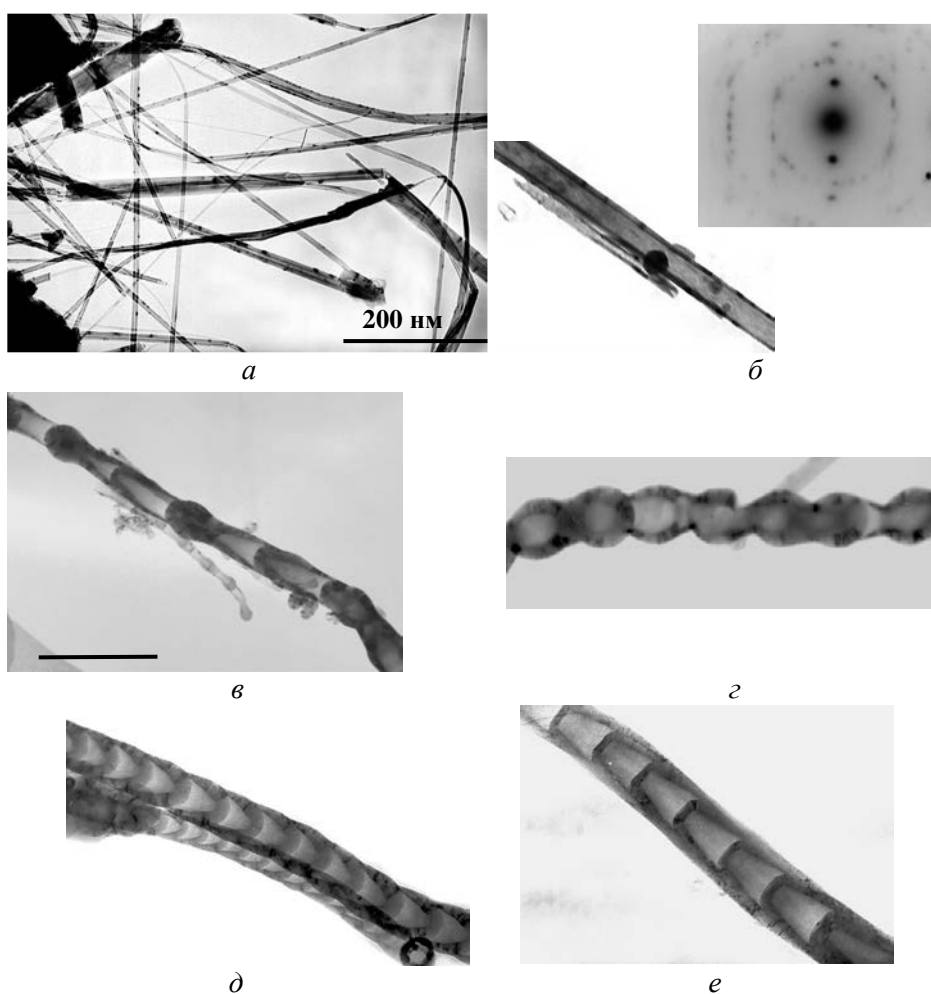


Рис. 5. Типичные формы трубок BN, образующихся из газовой фазы, непрерывного роста (*a* — общий вид; *б* — увеличенный фрагмент и микроэлектронограмма) и прерывистого (*в*—*е*).

Трубки, отличающиеся по способу сочетания разомкнутых ОЧ различной морфологии (рис. 5, *з*—*е*). В одной и той же трубке возможно сочетание фрагментов, образующихся при непрерывном и прерывистом росте. Такие трубки начинают расти открытым концом (см. рис. 4, *а*), однако по мере удлинения проходит закрытие растущего конца за счет образования половинки ОЧ. Затем дальнейший рост трубки начинается от закрытого конца. Рост трубок осуществляется путем многократного повторения цепочки последовательных процессов — закрытие растущего конца → рост от закрытого конца → закрытие конца (рис. 5, *д*).

Трубки цилиндрические указанных двух разновидностей имеют ряд общих характеристик.

I. Они являются многослойными и составлены преимущественно хорошо упорядоченным нитридом бора. На МЭГ от таких трубок с осью удлинения типа $[1\bar{1}00]$ в обычно имеющемся ряду $00l$ узловые отражения представлены в форме сплошных дужек или состоят из набора точечных отражений (рис. 5, *б*). Это свидетельствует о разориентировке слоев в трубке.

Встречаются трубки, где такая разориентировка составляет десятки градусов, вплоть до формирования фрагментов с осью удлинения [0001].

II. Для стенок всех трубок характерна одинаковая субструктура — микрополосчатость в их призматических сечениях. В трубках, образующихся при $T \geq 1400$ °С, микрополосчатость на электронно-микроскопических изображениях отсутствует, однако выявляются области изгибных контуров.

III. Все трубки имеют изменяющиеся по длине сечение и толщину стенок. В трубках первой разновидности (трубки непрерывного роста) толщина стенок уменьшается по мере снижения диаметра трубки (рис. 5, б). В трубках второй (трубки прерывистого роста) — изменение как диаметра, так и толщины стенок имеет периодический характер (рис. 5, д). Диапазон поперечных сечений ТЦ составляет 20—150 нм при толщине их стенок 5—20 нм. Среди отмеченных форм роста ТЦ наиболее длинными являются морфологически прямолинейные — их длина достигает 10—15 мкм.

В условиях синтеза ВН при $T \geq 1300$ °С (и при 1300 °С с изотермическими выдержками 3 ч и более) в ТЦ проходят следующие структурные превращения.

1. Срастание (спекание) трубок с образованием перешейков.
2. Коалесценция открытых концов за счет формирования общих ОЧ различных типов (см. рис. 2, е, ж).
3. Распад с выделением единичных ОЧ или группы мелких (см. рис. 3).
4. Диспергирование в результате развития первичной рекристаллизации. Подтверждением являются наличие отдельных зерен в трубках и характер МЭГ, кольцевые отражения которых состоят из отчетливых точечных рефлексов.
5. Сильная фрагментация с образованием нанодисперсного разупорядоченного ВН. При этом форма трубки сохраняется.
6. Пластические сдвиги в базисных плоскостях с разупорядочением в направлении [0001] и формированием многослойных политипов. Наличие многослойных политипов подтверждается наблюдением на МЭГ в рядах $[h0l]$ тяжей с системами точечных отражений (рис. 5, б).
7. Пластическое формоизменение частиц — изломы, изгибы, скручивание, появление ступенек на поверхности, как без нарушения сплошности, так и с появлением трещин.
8. Структурные превращения в фрагментах разомкнутых ОЧ, как составляющих ТЦ, путем формирования в них внутренних ОЧ.
9. Образование на основе ТЦ вихреобразных структур.
10. Механическое разрушение. При $T = 1300—1350$ °С разрушение реализуется преимущественно путем отделения (отслоения) пакетов базисных слоев от поверхности ТЦ (локального, редко — по всей длине) с образованием фрагментов различных размеров с развитой поверхностью (0001) (рис. 6, а). При более высоких температурах имеет место их дробление по длине в сочетании с расслоением на независимые плоские фрагменты (рис. 6, б—г).

Трубки ограненные обычно представлены в форме призм с плоскими поверхностями; эти поверхности огранены плоскостями типов $(11\bar{2}0)$ или $(1\bar{1}00)$ (рис. 7, а—в). ТО, образующиеся при температурах синтеза не более

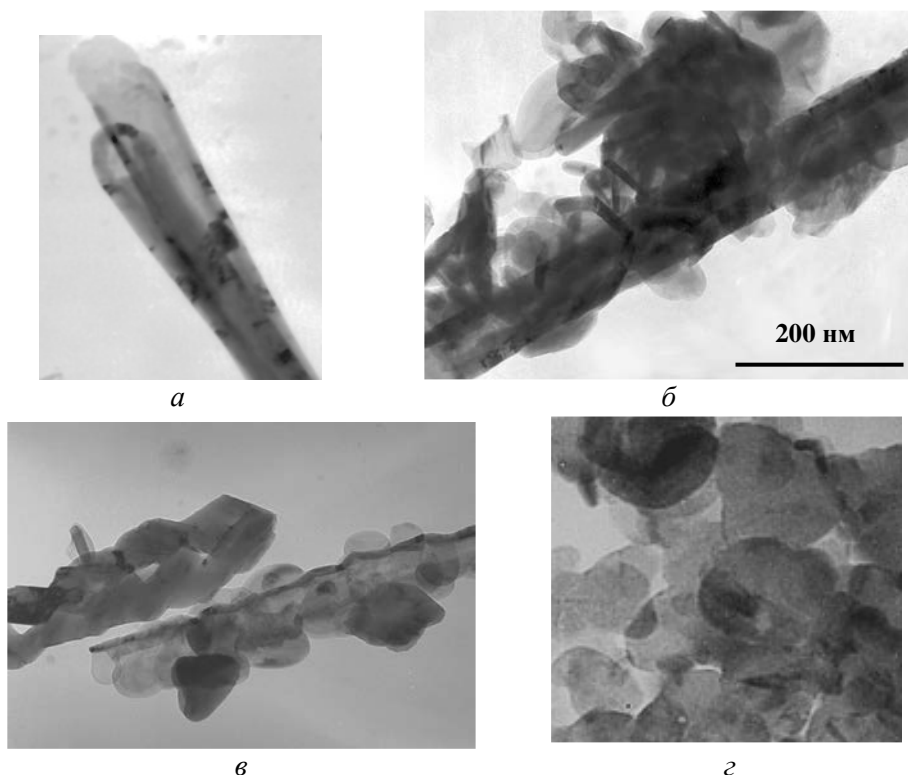


Рис. 6. Изображение разрушенных при нагреве ≥ 1450 °С трубок BN: расслоение по длине (а), локальное отслоение от поверхности (б), формоизменение с расслоением (в) и полное расслоение на тонкие частицы пластинчатой формы (в, г).

1300 °С, являются монокристаллическими или слабо фрагментированными — на МЭГ от поверхностей их огранки наблюдаются точечные отражения или отражения в форме дужек (рис. 7, в). В стенках трубок, имеющих в продукте синтеза BN, полученного при $T > 1300$ °С, выявляются высокая плотность базисных дефектов упаковки и изгибные деформационные контуры. В таких же условиях синтеза проходит формоизменение и разрушение трубок. Первое проявляется в возникновении рельефности стенок, изгибе трубок в целом, формировании в ребрах несплошностей. Разрушение проходит с образованием двух разновидностей частиц: отдельные пластины и спаренные в виде элементов типа “крыши” (рис. 7, г, д).

Указанные элементы являются сильно деформированными, содержат дефекты упаковки, определяющие сильное разупорядочение, а также гексагональную фазу в сочетании с многослойными политипами. Оси [0001] составляющих фаз являются параллельными, что указывает на кристаллографическую связь между ними (рис. 7, е).

Пластинки по кристалломорфологическим признакам можно разделить на три основных типа.

1. Тонкие, хорошо выраженной равноосной формы с развитой базисной поверхностью. При синтезе нитрида бора при $T = 1200$ — 1300 °С размеры частиц в этой поверхности составляют 30—100 нм, при 1300—1450 °С они достигают 300—700 нм и более. Такие пластинки формируются вначале в форме сростков на основе агрегатов исходного

турбостратного нитрида бора, а затем по мере укрупнения находятся в продукте синтеза в виде независимых частиц.

2. Фрагменты в форме пластинок различных размеров (от единиц до десятков нанометров) с развитой базисной поверхностью, возникающие при распаде ОЧ и ТЦ различных морфологических типов (см. рис. 6). Как было уже отмечено, среди подобных пластинок часто встречаются такие, области которых отличаются ориентировкой. Особенность состоит в том, что основной составляющей таких частиц является поверхность (0001), а включения, имеющие вид правильных четырехугольников в плоскости изображения (см. рис. 6, б), огранены призматической плоскостью.

3. Пластинки анизометричной формы в виде четырехугольника. В спаренном виде такие пластины образуют элементы структуры типа “крыши” (рис. 7, з, д). Они возникают исключительно как структуры распада и(или) разрушения ТО. При этом, в отличие от исходных ТО, состоящих из ромбоэдрической фазы BN, они могут быть двухфазными (ромбоэдрическая и гексагональная фазы, рис. 7, е) или однофазными, состоящими из отдельных указанных фаз.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что морфологические и фазовые разновидности частиц, которые формируются при синтезе нитрида бора в исследованных условиях, полностью определяются структурным состоянием BN, возникающим на начальном этапе синтеза. Элементы структуры в форме ОЧ и ограненных частиц в таком BN являются фактически исходными конфигурациями для формирования других наноструктур — трубок и пластин. Тот факт, что указанные элементы образуются при упорядочении турбостратного BN, позволяет предположить, что их формирование — это собственно развитие механизма упорядочения турбостратного BN, реализующегося путем возникновения переходных структур. Онионоподобные частицы и

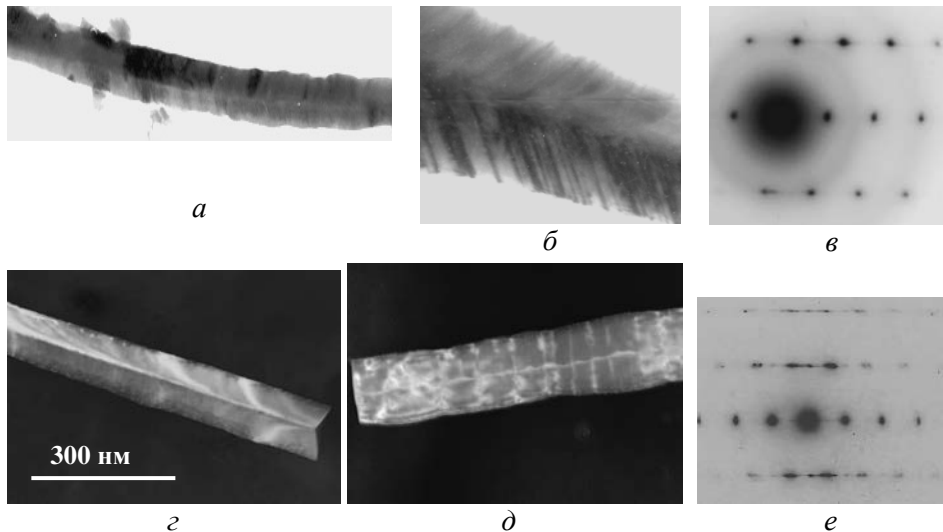


Рис. 7. Ограненные трубки BN ромбоэдрической модификации (а — общий вид; б — субструктура в поверхностях огранки (дефекты упаковки по базисной плоскости); в — типичная МЭГ от поверхности огранки) и фрагменты, образующиеся при их разрушении (з — спаренные пластины; д — пластина, состоящая из гексагональной и ромбоэдрической фаз; е — МЭГ от двухфазной пластины).

гранные формы частиц, таким образом, можно рассматривать как особые кристалломорфологические формы нитрида бора, являющиеся термодинамически выгодными на стадии его перехода в хорошо упорядоченную графитоподобную фазу. Заметим, что ранее подобная точка зрения высказывалась некоторыми исследователями в отношении упорядочения турбостратного углерода [7]. Термодинамическая выгода формирования частиц указанных морфологий в турбостратном BN может быть объяснена следующим.

Как было уже отмечено, в турбостратном нитриде бора имеются пакеты базисных слоев с гексагональной и ромбоэдрической укладкой [4]. Является очевидным, что зародышами кристаллизации графитоподобного BN в разупорядоченном должны быть базисные (0001) слои, характеризующиеся наиболее плотной упаковкой атомов и, соответственно, наименьшей поверхностной энергией. По мере утолщения пакетов таких слоев увеличивается протяженность боковых (призматических) поверхностей огранки, что способствует в целом повышению поверхностной энергии элемента структуры на основе таких слоев. Замыкание слоев, то есть их сшивка боковыми поверхностями (как способ уменьшения поверхностной энергии системы), — следующий этап развития процесса упорядочения турбостратного BN, который проходит путем формирования замкнутых частиц (онионов). Развитию процесса замыкания слоев может способствовать также такое характерное для графитоподобных структур свойство, как сильная анизотропия коэффициента термического расширения (КТР) и модулей упругости. По данным работы [8], при 20 °С КТР графитоподобного BN гексагональной модификации имеет следующие значения: в направлении оси a $\alpha_a = -2,9 \cdot 10^6$ °С⁻¹, оси c — $\alpha_c = 40 \cdot 10^6$ °С⁻¹; отношение сжимаемостей в этих направлениях K_c/K_a составляет 16. С ростом температуры в первом направлении величина КТР возрастает, но остается отрицательной, во втором — не изменяется. Из-за различия КТР вдоль и поперек слоев будут действовать напряжения, отличающиеся не только по величине, но и по знаку: по длине пакетов будет происходить сжатие, а в поперечном направлении — растяжение.

Подтверждением возможности развития упорядочения BN путем замыкания имеющихся в нем пакетов базисных слоев могут быть данные о формировании онионов углерода в его аморфной фазе при обычном нагреве, обработке лазером и облучении электронным пучком [9]. Известно [10], что для структуры турбостратного углерода характерно также наличие пакетов базисных слоев. Упорядочение такого углерода, например в композициях Si—C—O [11], проходит за счет укрупнения таких пакетов, при этом в призматических сечениях пакетов имеется микрополосчатая субструктура, наблюдаемая нами в ОЧ и стенках ТЦ нитрида бора (см. рис. 2, в).

Для объяснения природы возникновения граничных форм наночастиц в турбостратном BN, которые служат центрами роста ТО, состоящих из ромбоэдрической фазы (см. рис. 1, з), можно предложить три возможных механизма этого процесса.

1. Если формирование таких частиц объяснить действием фактора минимизации энергии при их образовании, как и в случае формирования ОЧ, то это означает, что в возникающей ромбоэдрической фазе

призматические поверхности должны обладать меньшей поверхностной энергией по сравнению с ее значением для базисной плоскости. Однако такие данные нам неизвестны.

2. Трубки и наночастицы углерода относят к фуллереноподобным структурам. Предполагается, что элементами их роста являются фуллерены [9, 12]. Для углерода возможно образование гигантских фуллеренов (вплоть до C_{960}), а также мультислойных, например состава $C_{60}@C_{240}@C_{9560}$, размеры которых достигают 2 нм [13]. Возможно также образование гранных форм фуллеренов [14]. Приведенные в работе [13] изображения гигантских фуллеренов морфологически и по размерам близки наблюдаемым элементам структуры в агрегатах нитрида бора, синтезированного при 900—1000 °С (см. рис. 1, а). Таким образом, представляется возможным упорядочение BN с участием его фуллереноподобных структур.

3. Гранные формы упорядочения BN могут образовываться и при условии наследования синтезируемым продуктом морфологии частиц углерода, в частности его ограненных образований в форме барреленов, появление которых возможно при карбонизации сахарозы, как одной из составляющих шихты, используемой для синтеза нитрида бора.

Трубки цилиндрические и ограненные нитрида бора (см. рис. 5 и 7) возникают в результате кристаллизации из газовой фазы. Можно предложить следующий механизм их роста в исследованных условиях синтеза. Турбостратный нитрид бора образуется при карботермическом синтезе по реакции $2B_2O_3 + 3C + 2N_2 = 4BN + 3CO_2$ или возможно с участием карбида бора, образующегося по твердофазной реакции [1]. На начальной стадии формирования нитрида бора в системе всегда имеется остаточный непрореагировавший оксид бора. Уже при $T = 1100$ °С проходит испарение B_2O_3 . При этом газовая фаза (согласно данным работы [15]) содержит, наряду с B_2O_3 , также BO , B_2O_2 , BO^+ , B^+ . Взаимодействие этих составляющих с CO и азотом может приводить к образованию в газовой фазе кластеров нитрида бора, скорее всего, в форме молекул, в том числе и имеющих фуллереноподобную структуру [16, 17]. По данным работы [17], в кластерах B_xN_x величина x может иметь такие значения: 1—4, 12, 15, 30. Такие молекулы, по-видимому, и являются строительным материалом для роста трубок ТЦ и ОЧ, формирующихся на высокотемпературном этапе синтеза BN. В случае центров роста ТЦ в форме ОЧ, возникающих в турбостратном BN, фактически имеет место эпитаксиальная кристаллизация путем встраивания образующихся кластеров. Подтверждением эпитаксиальной кристаллизации могут быть и данные о структурном состоянии гранных форм трубок. Как было уже отмечено, призматические поверхности огранки таких трубок, формирующихся при синтезе не выше 1300 °С, являются монокристаллическими.

Основная причина термической нестабильности трубок (то есть их разрушения) — термические напряжения упругой анизотропии. В дополнение к этому в случае ТЦ значительную роль в формировании таких напряжений играет также фактор формы. Это вызвано тем, что в процессе роста стенки трубок будут находиться в состоянии растяжения а на стадии охлаждения — в состоянии сжатия.

В случае ТО именно возникающие напряжения упругой анизотропии способствуют также деформационному фазовому превращению

ромбоэдрической модификации в графитоподобную, которое проходит с участием образования базисных дефектов упаковки, а также многослойных политипов, как промежуточных структур. Можно предположить, что установленное нами низкотемпературное (в сравнении с данными работы [18], где такой переход обнаружен при $T > 2100$ К) превращение $\text{BN}_p \rightarrow \text{BN}_r$ обусловлено, прежде всего, кристалломорфологией и размером элементов структуры исходной фазы, способствующими прохождению пластических сдвигов в плоскости (0001) с участием расщепленных дислокаций. Результаты структурных исследований [19] могут быть основанием для заключения, что релаксационные структурные превращения в стенках ТО проходят в такой последовательности: разупорядочение в направлении [0001] \rightarrow формирование многослойных политипов \rightarrow образование гексагональной фазы BN. В результате таких превращений в трубках возникают межфазные напряжения, которые вносят также положительный вклад в общие напряжения, определяющие в конечном итоге разрушение трубок.

Известные механизмы формирования наноразмерных трубок и замкнутых частиц углерода (онионов), рассмотренные главным образом при изучении процессов моделирования роста, обобщены в работах [9, 12]. Они базируются на определяющей роли в формировании указанных объектов фуллеренов, в том числе и в форме их кластеров. При этом, по данным работы [9], основной механизм образования онионов углерода — это кристаллизация вязкого или жидкого аморфного кластера. В цитируемых работах отмечен ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о твердофазном механизме формирования замкнутых частиц углерода из турбостратной фазы при нагреве, но природа этого явления не обсуждается. Нашими исследованиями впервые для нитрида бора (и в целом для слоистых структур) получены данные, подтверждающие, что формирование частиц в виде замкнутых базисных слоев и гранных форм осуществляется в конденсированной турбостратной фазе, а также из газовой фазы. Причем эти конфигурации наночастиц, образующиеся в турбостратной фазе, являются центрами роста трубок цилиндрической и гранной форм, который реализуется из газовой фазы. Таким образом, кристалломорфология, фазовый состав, а в случае ТЦ и слоистость, на начальном этапе их роста задаются исходными наночастицами.

Выводы

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследован нитрид бора, полученный карботермическим синтезом (с использованием сахарозы как углеродсодержащей составляющей) в интервале температур 1000—1450 °С. Проведена классификация структурных типов частиц образующегося BN по кристалломорфологическим признакам, механизмам формирования, температурам синтеза. При классификации по первому признаку выделено три основных структурных типа: онионоподобные частицы, трубки цилиндрической и гранной форм, а также частицы в форме пластинок. Каждая из этих структур, в свою очередь, имеет множество морфологических разновидностей и представлена в виде элементов различных масштабов — от единиц до сотен нанометров. В случае классификации по второму признаку структурные разновидности частиц разделены

на: а) ростовые, то есть образующиеся с реализацией стадии зарождения; б) структуры распада, формирующиеся при переходе одной структурной формы в другую.

Получены данные, которые позволяют сделать вывод, что формирование онионоподобных частиц может рассматриваться как механизм структурного упорядочения турбостратного BN. Такие частицы являются центрами роста трубок, который осуществляется из газовой фазы. Ось удлинения трубок типа $[1\bar{1}00]$.

Установлено, что ограненные трубки составлены ромбоэдрической модификацией BN. Ось удлинения трубок $[0001]$. При $T \geq 1350$ °C в таких трубках имеет место превращение ромбоэдрической фазы в гексагональную, которое осуществляется с участием базисных дефектов упаковки.

Сделано заключение, что разрушение трубок при $T \geq 1350$ °C обусловлено главным образом сильной анизотропией КТР графитоподобного нитрида бора.

1. *Косолапова Т. Я., Бартницкая Т. С., Тимофеева И. И. и др.* Образование нитрида бора из оксида бора. — Киев, 1985. — 7 с. — (Препр. / АН УССР, Ин-т пробл. материаловедения; № 5).
2. *Бартницкая Т. С., Иванченко Л. А., Косолапова Т. Я. и др.* Структура и свойства высокодисперсного порошка нитрида бора // Порошковая металлургия. — 1988. — № 6. — С. 52—56.
3. *Гуров С. В., Резчикова Т. В., Чукалин В. И. и др.* Рентгенографическое исследование ультрадисперсных порошков нитрида бора // Там же. — 1985. — № 8. — С. 27—30.
4. *Штанский Д. В.* Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Рос. хим. журн. — 2002. — **46**, № 5. — С. 81—89.
5. *Боровиков Н. Ф., Татьяна Е. В.* Исследование морфологии фаз, возникающих при термобарической обработке турбостратного нитрида бора // Сверхтвердые материалы. — 1991. — № 6. — С. 22—25.
6. *Папиров И. И., Тихинский Г. Ф.* Пластическая деформация бериллия. — М.: Атомиздат, 1973. — 303 с.
7. *Bragg R. H., Aladekomo J. B.* Diffraction by diffusely scattering materials of high transparency // J. Appl. Cryst. — 1995. — **28**, Part 1. — P. 14—19.
8. *Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н.* Нитрид бора. Структура, свойства, получение. — К.: Наук. думка, 1987. — 197 с.
9. *Лозовик Ю. Е., Попов А. М.* Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физ. наук. — 1997. — **167**, № 7. — С. 751—774.
10. *Кукин В. Н., Боргардт Н. И., Агафонов А. В., Кузнецов В. О.* Фазовая неоднородность структуры углеситалла // Письма в журн. техн. физики. — 2004. — **30**, № 17. — С. 76—82.
11. *Maniette Y., Oberlin A.* Interphase phenomena in silicon carbide single filaments composites // J. Mater. Science. — 1990. — **25**, No. 9. — P. 3864—3878.
12. *Березкин В. И.* Процессы формирования углеродных замкнутых частиц из фуллереновых ядер // Физика тв. тела. — 2001. — **43**, № 5. — С. 930—935.
13. *Mordkovich V. Z., Shirators Yosuke, Hireoka H., Takeuchi Yoshimasa.* Synthesis of multishell fullerenes by laser vaporization of composite carbon targets // Физика тв. тела. — 2002. — **44**, № 4. — С. 581—584.

14. *Кац Е. А.* Леонард Эйлер и современные представления о молекулярной структуре фуллеренов // Энергия: Экономика, техника, экология. — 2004. — № 2. — С. 51—57; № 3. — С. 52—57; № 4. — С. 57—62.
15. *Кислый П. С., Кузенкова М. А. и др.* Карбид бора. — К.: Наук. думка, 1988. — 215 с.
16. *Pokropivny V. V., Skorochood V. V., Oleinik G. S. et al.* Boron nitride analogs of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites // J. Solid State Chem. — 2000. — **154**. — P. 214—222.
17. *Милеев М. А., Кузьмин С. М., Парфенюк В. И.* *Ab initio* расчеты структуры и стабильности малых кластеров нитрида бора // Журн. структ. химии. — 2006. — **47**, № 6. — С. 1028—1033.
18. *Solozhenko V. L., Petrysha I. A., Svirid A. A.* Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride // High Pressure Research. — 1996. — **15**. — P. 95—103.
19. *Олейник Г. С., Ляшенко В. И.* Механизм превращения $\text{BN}_p \rightarrow \text{BN}_r$ в микро- и нанотрубках // Сверхтвердые материалы. — 2008. — № 5. — С. 3—6.