

Сравнительное исследование характеристик реальной структуры нанокристаллического сфалеритного нитрида бора методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии

А. И. Даниленко, А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун

Методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована структура сфалеритного нитрида бора, полученного с помощью высокотемпературного ударного сжатия турбостратного BN. Показано, что синтезированный в ударных волнах кубический BN имеет нанокристаллическое строение и характеризуется высоким уровнем микродеформации решетки $\langle e^2 \rangle^{1/2}$. По данным РД, кристаллиты $BN_{сф}$ имеют средние размеры 3,5—7,2 нм, а уровень микродеформации достигает $\langle e^2 \rangle^{1/2} = 15\%$ в направлении $\langle 110 \rangle$. По данным ПЭМ, распределение зерен по объемам имеет два максимума. Увеличенный параметр сфалеритной решетки обусловлен малым размером зерен.

Под действием высоких давлений ударного сжатия графитоподобный нитрид бора (BN_r) превращается в плотные модификации со структурами вюртцита (BN_b) или сфалерита ($BN_{сф}$). Образование той или иной плотной фазы зависит от степени трехмерной упорядоченности структуры BN_r : высокоупорядоченный BN_r испытывает мартенситный переход с образованием BN_b , а разупорядоченный (“турбостратный” BN_r) превращается в $BN_{сф}$ диффузионным путем [1]. Для реализации диффузионного превращения требуются температуры, существенно превышающие 2000 °С. Поэтому, чтобы избежать обратного превращения, на стадии разгрузки необходимо принудительно охладить продукты ударного сжатия. Для решения этой проблемы был предложен метод высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС), подробно описанный в работах [1, 2]. Этот метод позволил получить кубический нитрид бора в нанокристаллическом состоянии [3].

Настоящая работа посвящена изучению реальной кристаллической структуры кубического $BN_{сф}$, синтезированного методом ВТУС, и обсуждению связи структурных характеристик, определенных рентгеновскими методами, с параметрами зеренной структуры, определяемыми методами электронной микроскопии.

Образцы и методика исследований

Исходный порошок турбостратного BN был получен методом карбамидного синтеза и его структурные характеристики описаны в работе [4]. Ударное сжатие BN_r проводили в кольцевых ампулах сохранения, в качестве добавки использовали KCl. По данным расчетов [1], температура ударного сжатия достигала 3500 К при давлении 35 ГПа. Продукты ударного сжатия BN отмывали от добавки и очищали от остаточной графитоподобной фазы. Очищенные порошки исследовали

© В. Ф. Бритун, А. В. Курдюмов, А. И. Даниленко, 2008

Т а б л и ц а 1. Интегральные ширины линий B_{hkl}^0 образцов $\text{BN}_{\text{сф}}$ и эталона (Си K_{α} -излучение)

Образец	B_{111}°	B_{220}°
А	1,42	1,65
Б	2,93	2,90
Эталон	0,13	0,16

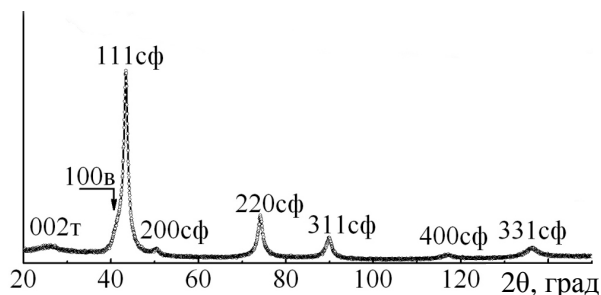


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{BN}_{\text{сф}}$ (образец А).

структурными методами. Рентгенограммы получали в медном K_{α} -излучении на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием графитового монохроматора, $K_{\alpha 1}$ -компоненту дифракционных линий выделяли по методу Речингера [5]. Смещение линий в сторону малых углов, вызванное слабым поглощением рентгеновских лучей в BN , учитывали с помощью эталонного образца — крупнокристаллического $\text{BN}_{\text{сф}}$, для которого параметр решетки был определен с большей точностью ($a = 0,36154 \pm 0,00001$ нм). Эталон и все порошковые образцы для рентгеновских съемок имели одинаковую толщину $h = 0,04$ см и насыпную плотность $\rho = 700$ кг/см³.

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе JEM 100 СХ. Для изучения структурных особенностей $\text{BN}_{\text{сф}}$, синтезированного методом ВТУС, были выбраны два образца, на рентгенограммах которых ширина линий была существенно различной (табл. 1).

По данным дифрактометрии, в продукте присутствовало до 10% (мас.) вюртцитной фазы и около 5% (мас.) графитоподобного BN . Характерная дифрактограмма обогащенного образца приведена на рис. 1. Образование небольшого количества мартенситной фазы $\text{BN}_{\text{в}}$ при ударном сжатии разупорядоченного $\text{BN}_{\text{т}}$ обусловлено тем, что локально происходит переход разупорядоченного $\text{BN}_{\text{т}}$ в упорядоченный $\text{BN}_{\text{т}}$ и последний превращается в $\text{BN}_{\text{в}}$.

Результаты и их обсуждение

Провести анализ угловой зависимости ширины линии для разделения различных эффектов уширения линий не представлялось возможным из-за отсутствия в дифракционном спектре $\text{BN}_{\text{сф}}$ достаточно сильных отражений различного порядка (см. рис. 1) и возможной анизотропии кристаллитов с кубической решеткой. Поэтому для установления физической природы уширения линий в настоящей работе использовали метод моментов второго порядка, позволяющий по анализу профиля одной линии определить средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\langle D \rangle$ и среднеквадратичную деформацию решетки $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ [5]. Недостатком метода является высокая чувствительность к погрешностям при определении уровня фона.

Поскольку форма самой сильной линии $\text{BN}_{\text{сф}}$ 111 ($2\theta_{\text{м}} = 43,4^{\circ}$) была до некоторой степени искажена из-за наложения на нее линий $\text{BN}_{\text{в}}$ 100 ($40,8^{\circ}$), 002 ($42,8^{\circ}$) и 101 ($46,4^{\circ}$), то для анализа выбрали вторую по интенсивности линию 220, которая не должна быть существенно искажена из-за наложения линии 110 $\text{BN}_{\text{в}}$, так как $a_{\text{сф}} = \sqrt{2} a_{\text{в}}$ и $d_{110\text{в}} = d_{220\text{сф}}$.

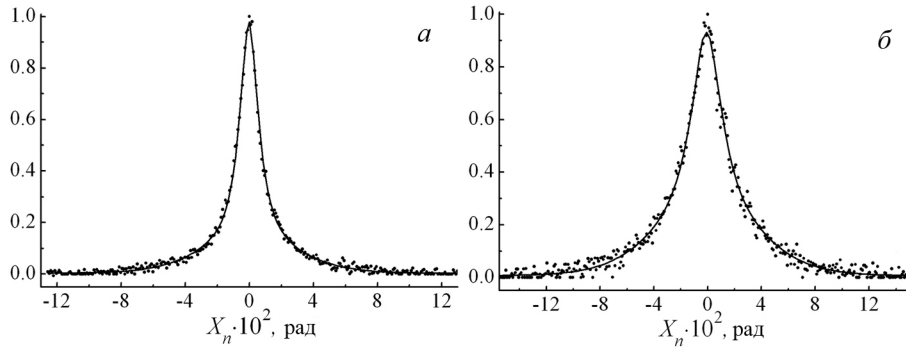


Рис. 2. Экспериментальные профили линии 220 BN_{cf} и аппроксимирующие кривые для образцов А (а) и Б (б).

Определение моментов второго порядка проводили следующим образом. Экспериментальные кривые аппроксимировали функцией Pseudo-Voigt 2, которая описывает дифракционную линию как комбинацию функций Лоренца и Гаусса. Экспериментальные профили линии 220 и кривые аппроксимации приведены на рис. 2, где $X = 0$ соответствует положению максимума интенсивности.

Величины моментов второго порядка $W(X_n)$ рассчитывали по координатам точек аппроксимированных кривых. При этом не учитывали вклад инструментального уширения линии $B_{инс}$ поскольку $B_{hkl}^0 \gg B_{инс}$. Участок зависимости величины момента второго порядка W от углового интервала X_n , для которого вычисляется момент, при достаточно больших X_n можно аппроксимировать линейной функцией

$$W(X_n) = \frac{k\lambda 2X_n}{2\pi \langle D \rangle \cos \theta_c} + 4 \langle e^2 \rangle \text{tg}^2 \theta_c, \quad (1)$$

где λ — длина волны; $k = 1, 2$; θ_c — брэгговский угол.

Зависимость (1) позволяет по анализу уширения одной линии определить средний размер областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ и среднеквадратичную деформацию решетки $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ [6]. Для оценки погрешностей, связанных с выбором фона, были построены графики зависимости W от X_n для трех уровней фона: $\langle I_\phi \rangle$, $\langle I_\phi \rangle + \sigma$, $\langle I_\phi \rangle - \sigma$ (σ^2 — дисперсия уровня фона, $\sigma = 0,006$ при нормировке максимума интенсивности линии на 1). На рис. 3 показаны кривые моментов второго порядка, построенные для двух образцов.

По темнопольным изображениям, полученным методом ПЭМ в отражениях 111_{cf} , строили гистограммы распределения зерен по размерам (обработку изображений проводили с использованием программы Image-Pro Plus-32). По зависимости $N(L)$ определяли объемные доли фракций $V(L)$ (при этом объем частицы находили как $V = L^3$). На рис. 4 приведено типичное темнопольное изображение исследованного BN_{cf} , а на рис. 5 — гистограммы распределений $N(L)$ и $V(L)$. Кривые распределения объемов зерен $V(L)$ имели два максимума и определенные по ним средние размеры зерен $\langle L_V \rangle$ в мелкой и крупной фракциях составляли: в образце А — 11 и 44 нм, в образце Б — 10 и 22 нм.

Параметры субструктуры, определенные методом моментов и методом ПЭМ, приведены в табл. 2. Сравнение данных, полученных методами РД и

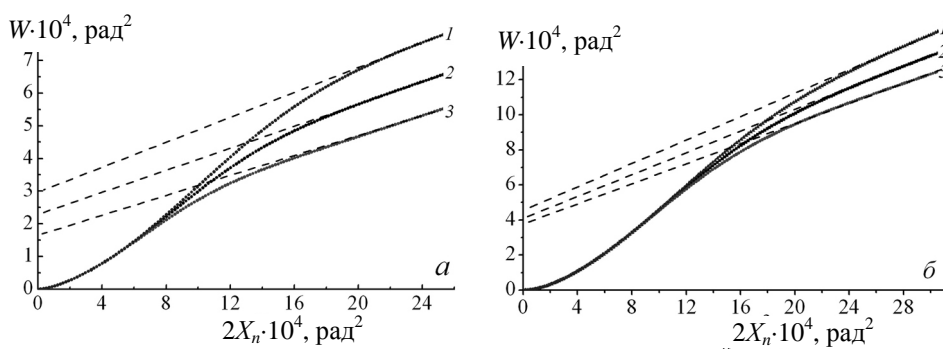
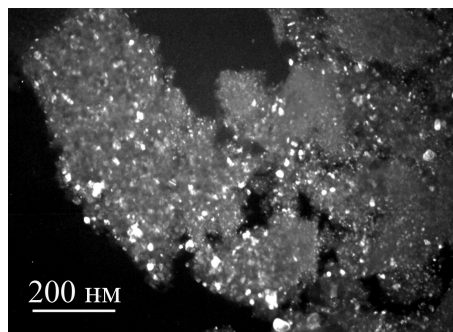


Рис. 3. Зависимости $W(X_n)$ для образцов $\text{BN}_{\text{сф}}$ А (а) и Б (б) при различных уровнях фона: 1 — $\langle I_\phi \rangle - \sigma$; 2 — $\langle I_\phi \rangle$; 3 — $\langle I_\phi \rangle + \sigma$.

Рис. 4. Темнопольное изображение $\text{BN}_{\text{сф}}$ (образец А).



ПЭМ, показало, что величины ОКР сфалеритной фазы BN , определенные методом моментов второго порядка, несколько ниже, чем средние величины размеров зерен, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии.

Это можно объяснить, во-первых, тем, что зерна содержат дефекты и, таким образом, состоят из блоков (на что указывает наличие микродвойников в некоторых зернах, наблюдавшихся методом ПЭМ), а во-вторых — трудностями подсчета числа зерен в самых мелких фракциях ($L \leq 2$ нм) по электронно-микроскопическим изображениям.

Зависимости $W(X_n)$ свидетельствуют также о высоком уровне микродеформации решетки, который намного превышает значение $\langle e^2 \rangle^{1/2}$, фиксируемое в деформированных металлах [5]. При этом также, как и в деформированных металлах, уменьшение $\langle D \rangle$ связано с повышением $\langle e^2 \rangle^{1/2}$, однако природа этого эффекта в металлах и в BN разная. При пластической деформации металлов уширение дифракционных линий обусловлено особенностями формирования дислокационной структуры, тогда как в нашем случае из-за наноразмерности фазы существование внутриверных дислокаций маловероятно. Поэтому величина $\langle D \rangle$ в нанокристаллическом $\text{BN}_{\text{сф}}$ непосредственно определяется средними размерами зерен, а величина $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ — смещениями атомов из своих равновесных положений, возрастающими с уменьшением размеров кристаллитов. Заметим, что подобная зависимость между $\langle L \rangle$ и $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ наблюдалась в нанокристаллическом селене [7]. В нашей работе образцы $\text{BN}_{\text{сф}}$ получены в существенно неравновесных условиях, поэтому уровень их структурной дефектности был значительно выше, чем у обычных порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$. В связи с этим можно ожидать, что при дальнейшем повышении степени неравновесности процесса образования $\text{BN}_{\text{сф}}$ (например, при повышении давления или уменьшении времени действия ударного импульса) размеры ОКР будут настолько малыми, а искажения настолько большими, что полученная плотная фаза $\text{BN}_{\text{сф}}$ будет обладать

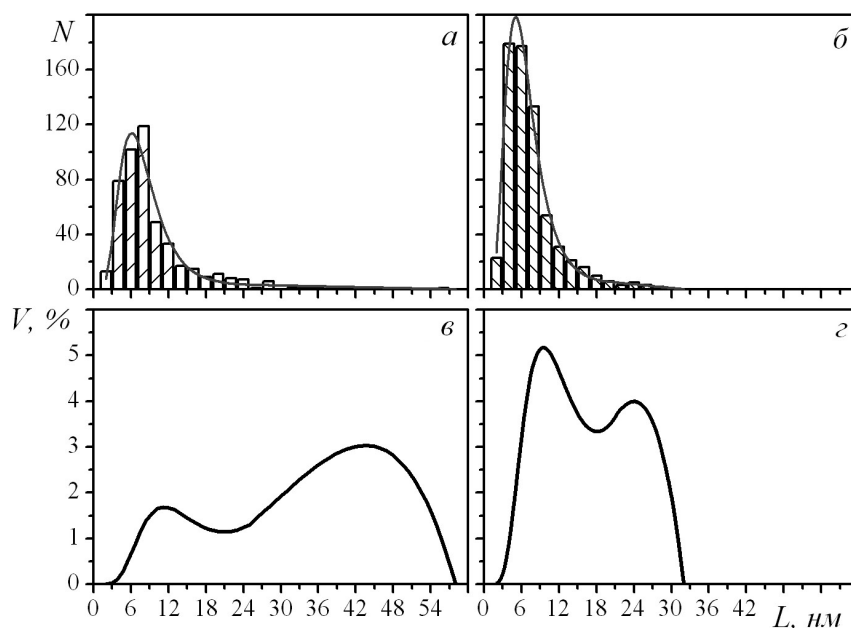


Рис. 5. Распределение зерен BN_{cf} по размерам в образцах А (а, в) и Б (б, д).

Т а б л и ц а 2. Характеристики реальной структуры порошков BN_{cf}

Образец	Рентгенографические данные			Данные ПЭМ [5]		
	Уровень фона	$\langle D \rangle$, нм	$\langle e^2 \rangle^{1/2}$, %	Фракция	$\langle L_V \rangle$, нм	$\langle L_N \rangle$, нм
А	$\langle I_{\Phi} \rangle + \sigma$	7,2	0,8	Мелкая	11	8,0
	$\langle I_{\Phi} \rangle$	7,0	1,0	Крупная	44	
	$\langle I_{\Phi} \rangle - \sigma$	6,9	1,2			
Б	$\langle I_{\Phi} \rangle + \sigma$	4,2	1,3	Мелкая	10	6,0
	$\langle I_{\Phi} \rangle$	3,9	1,4	Крупная	22	
	$\langle I_{\Phi} \rangle - \sigma$	3,6	1,5			

всеми признаками аморфной структуры. Образование подобной структуры наблюдалось нами в углероде после высокотемпературного ударного сжатия сажи и угля [1].

Параметр решетки BN_{cf} определяли по угловому положению центра тяжести линий 220 и 311, учитывая поправку на смещение линий из-за слабого поглощения [8]. Для обоих образцов получили значения $a_{220} = 0,3619$ и $a_{311} = 0,3620$ нм, что в пределах ошибок измерения $\pm 0,0001$ нм составило одинаковую величину $a = 0,36195 \pm 0,0001$ нм. Найденный параметр превышает значение $a_0 = 0,36154$ нм для крупнокристаллического высокочистого BN_{cf} [9] на $\Delta a = 0,0004$ нм, что в четыре раза превосходит статистическую ошибку наших измерений. В связи с этим

отметим, что увеличение параметра решетки наблюдалось и для других нанокристаллических материалов (в том числе для алмаза и кремния [10], имеющих кристаллическую решетку, сходную с решеткой кубического нитрида бора). Такой эффект обычно объясняют малым размером зерен, полагая, что другие факторы, которые могут вызвать смещение дифракционных линий (такие как лапласово давление, растворение примесей, дефекты упаковки), имеют второстепенное значение.

Эффект увеличения параметров решетки в нанокристаллических материалах вызван уменьшением размеров зерен и, как следствие, увеличением объемной доли приповерхностных слоев, характеризующихся большей амплитудой тепловых колебаний атомов и, следовательно, большим параметром решетки $a_{\text{пов}}$ (эффект, подобный термическому расширению). Экспериментально определено среднеквадратичное значение параметра a , по всему объему; при этом $a_{\text{пов}} > a_z > a_0$. В нашем случае увеличение параметра решетки нанокристаллического $\text{BN}_{\text{сф}}$ составило 0,12%.

1. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. — К.: Изд-во “Куприянова”, 2005. — 191 с.
2. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Развитие метода высокотемпературного ударного сжатия порошковых смесей для получения кубического нитрида бора // Порошковая металлургия. — 2005. — № 7/8. — С. 107—118.
3. Боримчук Н. И., Зелявский В. Б., Курдюмов А. В и др. Особенности кристаллической структуры сфалеритного нитрида бора, образующегося при ударном сжатии // Докл. АН СССР. — 1989. — **306**, № 6. — С. 1381—1383.
4. Курдюмов А. В., Бартницкая Т. С., Ляшенко В. И. и др. Структурно-химические закономерности карбамидного синтеза нанокристаллического графитоподобного нитрида бора // Порошковая металлургия. — 2005. — № 11/12. — С. 88—97.
5. Русаков А. А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 468 с.
6. Wilson A. J. C. On variance as a measure of line broadening in diffractometry general theory and small particle size // Proc. Phys. Soc. — 1962. — **80**. — P. 286—305.
7. Zhao Y. H., Zhang K., Lu K. Structure characteristics of nanocrystalline element selenium with different grain sizes // Phys. Rev. B. — 1997. — **56**, No. 22. — P. 14322—14329.
8. Курдюмов А. В., Зелявский В. Б., Островская Н. Ф. и др. Особенности количественного рентгенофазового анализа порошковых слабопоглощающих объектов с дефектной структурой // Порошковая металлургия. — 1998. — № 11/12. — С. 103—109.
9. Kurdyumov A. V., Solozhenko V. L., Zeluavsky W. B. Lattice parameters of boron nitride polymorphous modifications as a function of their crystal-structure perfection // J. Appl. Cryst. — 1995. — **18**. — P. 540—545.
10. Gamarnik M. Size changes of lattice parameters in ultradisperse diamond and silicon // Phys. Stat. Solid. B. — 1990. — **161**, No. 2. — P. 457—462.