

PACS: 81.40.Vw, 64.70.Dv, 64.70.Kb

В.З. Туркевич, П.П. Иценко

МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В СИСТЕМАХ Mg–BN И AlN–BN

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: vturk@ism.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 14 января 2004 года

Выполнено экспериментальное изучение механизма образования кубического нитрида бора (cBN) в системах Mg–BN и AlN–BN при высоких давлениях и температурах. В системе Mg–BN синтез cBN происходит из расплава после плавления образовавшейся промежуточной фазы Mg₃B₂N₄. В системе AlN–BN превращение гексагонального графитоподобного нитрида бора (hBN) в кубический протекает без присутствия жидкой фазы. hBN растворяется в твердом нитриде алюминия и пересыщает его по отношению к cBN. Кубический нитрид бора выделяется из пересыщенного раствора BN в AlN. Лимитирующей стадией превращения является диффузия атомов бора и азота в вюрцитном нитриде алюминия (wAlN). Энергия активации превращения составляет 170 ± 40 кДж/моль.

1. Вступление

Обычно cBN получают путем кристаллизации из расплава различных систем при высоких давлениях (4–5 GPa) и температурах (1400–1700 K), что позволяет существенно снизить предельное значение давления его синтеза в сравнении с прямым преобразованием hBN в кубическую фазу (8–9 GPa, 2000 K). В качестве «растворителей» может быть использовано большое количество добавок [1–7], которые обеспечивают появление относительно легкоплавкой жидкости, находящейся в равновесии с нитридом бора. Механизм образования cBN через жидкую фазу является истинным для всех изученных случаев «каталитического» превращения hBN → cBN. Щелочноземельные металлы и их нитриды представляют собой наиболее распространенные растворители-катализаторы для промышленного производства cBN.

Одной из таких систем является Mg–B–N. Смесь нитрида магния Mg₃N₂ и hBN обеспечивает рекордно низкие параметры синтеза cBN – 4 GPa, 1600 K [2]. Образование cBN происходит путем выделения из жидкой фазы с участием промежуточных соединений при различных стартовых составах. Лучше всего изучен механизм образования cBN в системе Mg₃N₂(Mg₃BN₃)–BN

[4–6]. Исследован также синтез *c*BN в присутствии MgB_2 [7]. Механизм синтеза на разрезе Mg–BN изучен слабо, несмотря на проведенные [2,8] исследования. В системе Mg_3N_2 –BN кубический нитрид бора формируется в двух температурных областях [4–6,9], разделяющихся интервалом температуры, в котором скорость (а в некоторых случаях и количество [6,9]) его образования резко снижается. В узком низкотемпературном (1600–1650 К при 6.5 GPa) интервале скорость и коэффициент превращения h BN \rightarrow *c*BN высоки, зерна имеют размер менее 1 μ m. В высокотемпературном (1700–2200 К) растут отдельные большие зерна, размер которых, как и степень превращения, зависит от температуры [4].

Из построенной диаграммы состояния системы Mg–B–N [10] следует, что в равновесии с кубическим и гексагональным нитридами бора могут находиться различные тройные соединения – Mg_3BN_3 , $Mg_3B_2N_4$ [4–6] и бориды магния [7]. В системе недавно также открыто соединение $MgNB_9$ [11]. В рамках настоящей работы было предпринято изучение кинетики и механизма превращения h BN \rightarrow *c*BN в системе Mg–BN при давлении 5.7 GPa в диапазоне температур 900–2000 К. Исследование проводилось *in situ* методом энергодисперсионной дифрактометрии.

В системе AlN–BN, в отличие от других ростовых систем, рост *c*BN происходит не из жидкой фазы. Согласно данным [12] жидкая фаза в системе при давлениях от 6 до 9 GPa не наблюдается при температуре до 2800 К. С другой стороны, в [13,14] описано образование *c*BN в присутствии 5–20% (wt.) AlN при давлении 5.5 GPa и температуре 1900–2000 К.

Диаграмма состояния системы AlN–BN до сих пор не построена. Гипотетическая диаграмма при 8 GPa, предложенная в [12], не удовлетворяет правилу фаз Гиббса – четыре фазы (жидкость, AlN, *h*BN и *c*BN) не могут находиться в невариантном равновесии при постоянном давлении. Кроме того, представляется сомнительным, что растворимость нитрида алюминия в *c*BN выше, чем в *h*BN, и, таким образом, перитектика $L + h$ BN \rightleftharpoons *c*BN не имеет права на существование.

Также остается открытым вопрос о существовании твердых растворов в системе AlN–BN. Следовательно, до сих пор не дано удовлетворительного объяснения факту снижения минимального давления образования *c*BN в присутствии нитрида алюминия.

Целью данной работы также было изучение превращения h BN \rightarrow *c*BN в присутствии нитрида алюминия и фазового состава системы в процессе синтеза *c*BN при помощи серии закалочных экспериментов.

2. Система Mg–BN

Эксперименты *in situ* при высоких давлениях и температурах проводили с помощью многопуансонного аппарата MAX80 с наковальнями из твердого сплава. Регистрацию дифрактограмм осуществляли методом энергодисперсионной дифрактометрии на станции F2.1 синхротрона DORIS III

(HASYLAB-DESY, Гамбург). Регистрацию спектров выполняли в режиме «autosequence» или шаговом режиме; время набора спектра составляло 15–30 с.

На рис. 1 показана последовательность энергодисперсионных спектров образца, содержащего 25 mol.% Mg и 75 mol.% BN, нагретого от 895 до 1950 К при давлении 5.7 GPa [10]. Кроме линий исходных *h*BN и Mg видны также слабые линии β-ромбоэдрического бора – примесь в *h*BN. В твердом состоянии Mg не взаимодействует с *h*BN, при нагреве наблюдается образование только незначительного количества соединений магния и бора с кислородом и водородом.

При температуре 1230 К происходит плавление магния в контакте с нитридом бора – линии Mg полностью исчезают и появляется гало, соответствующее жидкой фазе. При температуре выше 1370 К начинается быстрый рост борнитрида $Mg_3B_2N_4$. Момент появления этой фазы точно определить невозможно, так как ее линия максимальной интенсивности, во-первых, перекрывается линией [100] *h*BN, а во-вторых, практически совпадает с линией

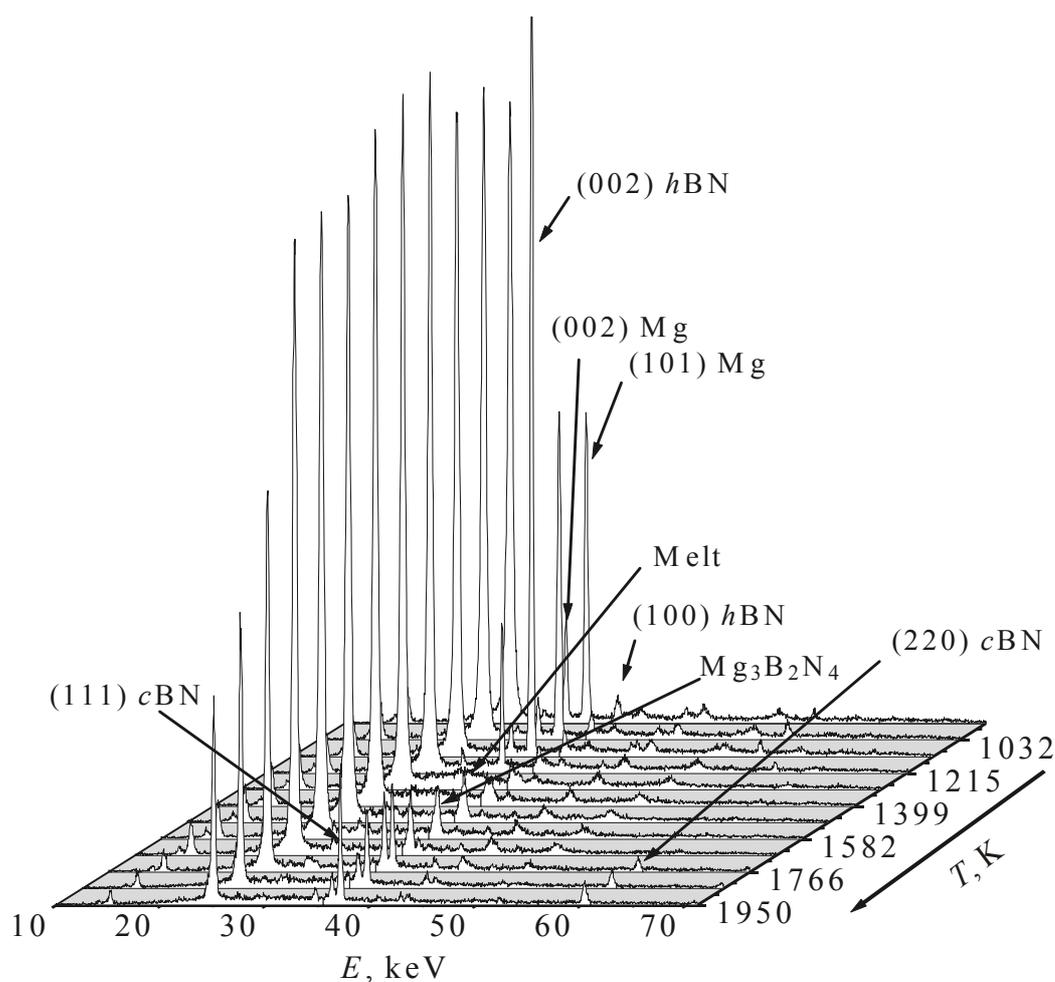


Рис. 1. Последовательность энергодисперсионных спектров образца (25 mol.% Mg–75 mol.% BN), полученных в диапазоне температур 950–1950 К при $P = 5.7$ GPa [10]

максимальной интенсивности MgO, след которой присутствует с начала нагрева. С ростом количества Mg₃B₂N₄ количество расплавленного Mg быстро понижается. Возможно, начало снижения количества расплава совпадает с началом роста Mg₃B₂N₄.

Индивидуальных линий диборида магния MgB₂ на рентгенограмме нет, поскольку все сильные линии диборида практически совпадают с сильными линиями Mg₃B₂N₄, в том числе линия максимальной интенсивности [101] совпадает с самой сильной линией Mg₃B₂N₄. Но, судя по нескоррелированным изменениям интенсивности линии с $d = 2.63 \text{ \AA}$, она является наложением линий Mg₃B₂N₄ и [100] MgB₂, т.е. также имеет место образование MgB₂ из расплава. Кроме того, одновременно с линиями Mg₃B₂N₄ возникают очень слабые индивидуальные линии MgB₆ и *h*-Mg₃BN₃.

При температуре 1670 К появляются и затем быстро растут линии *c*BN. При этом уменьшается интенсивность линий как Mg₃B₂N₄, так и *h*BN.

Кинетические данные, характеризующие изменение относительных количеств *h*BN, *c*BN, Mg₃B₂N₄ и β-бора, представлены на рис. 2. Оценку проводили по измерению интегральной интенсивности *I* самых сильных линий – [002] *h*BN, [111] *c*BN, [104] бора, а также линий $d = 2.15$ и 3.49 \AA Mg₃B₂N₄ по формуле $I = [I(d = 2.15) + 5I(d = 3.49)]/2$. Коэффициент 5 вычислен как среднее на протяжении нагрева отношение $I(d = 2.15) : I(d = 3.49)$. Интегральная интенсивность для *h*BN и *c*BN дана в абсолютной величине, для бора и Mg₃B₂N₄ помножена на коэффициенты 13 и 11 соответственно для возможности сопоставления ее изменения в единых координатах. Зависимость количества *c*BN хорошо согласуется с данными [6,9] для системы Mg₃N₂–BN.

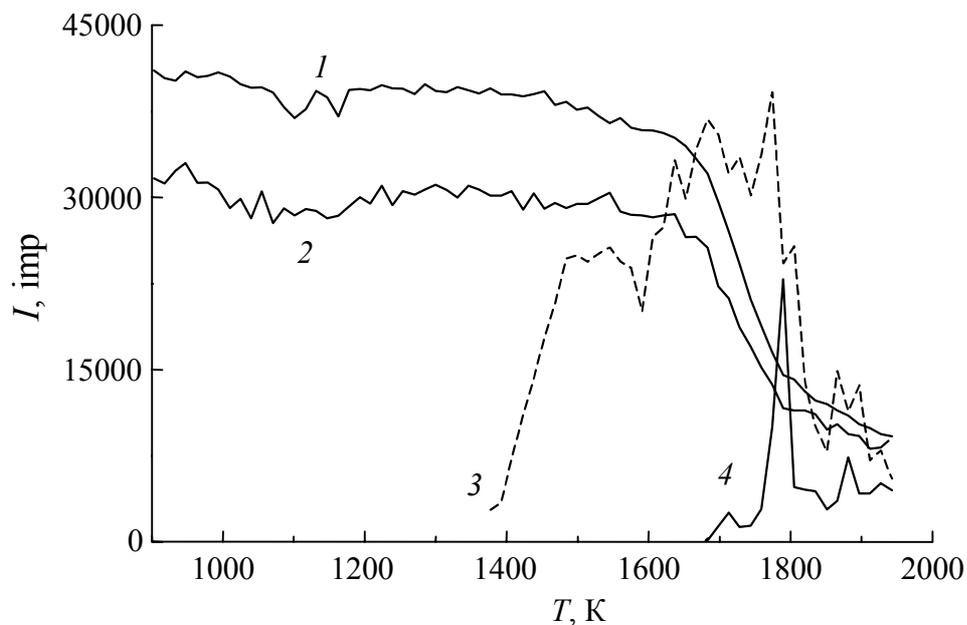


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности *I* главных линий *h*BN (1), *c*BN (2), Mg₃B₂N₄ (3) и β-бора (4) от температуры

Количество h BN начинает существенно уменьшаться до начала образования c BN и далее снижается плавно. Перегиба или скачка нет даже при температуре 1850 К, при которой на кривой количества c BN имеется минимум. Количество $Mg_3B_2N_4$, а также образовавшихся MgB_6 и h - Mg_3BN_3 при этой температуре очень мало. Поэтому можно сделать вывод о переходе h BN в расплав. Кристаллизация c BN соответственно тоже происходит из расплава. Наблюдаемые после 1750 К рост количества c BN и коррелирующее с ним снижение количества $Mg_3B_2N_4$ свидетельствуют о плавлении $Mg_3B_2N_4$ (вероятно, инконгруэнтном) и установлении равновесия жидкости с нитридом бора.

3. Система AlN–BN

Для приготовления образцов использовали порошки гексагонального нитрида бора и нитрида алюминия. Нитрид бора предварительно прогрели при 2370 К в атмосфере азота с целью удаления примеси кислорода. Смешивание также проводили в азотной атмосфере. Эксперименты высокого давления осуществляли при помощи модифицированного аппарата высокого давления типа «белт» с диаметром отверстия 32 mm. Температуру оценивали по определенному ранее калибровочному соотношению между потребляемой электрической мощностью и термоэдс термопары (W–5 wt.% Re)–(W–26 wt.% Re). Подробнее методика эксперимента описана в [15]. Образцы состава AlN : BN = 1 : 4 помещали в капсулу из тантала и затем прогревали в течение 0–30 min при давлении 6 GPa и температуре 1770–1990 К. После закалки танталовую фольгу удаляли, а образцы исследовали методами рентгеновского анализа (в излучении $Cu K\alpha$) и сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 3 приведена типичная рентгенограмма образца смеси AlN– h BN (1 : 4), выдержанного 1.5 min при температуре 1880 К и давлении 6 GPa. Образец представляет собой смесь исходного h BN, образовавшегося c BN, AlN и новой фазы, которая может быть идентифицирована как Al_2O_3 . Поскольку содержание кислорода в исходных материалах не превышает 1%, а сборка ячейки произведена в условиях, исключающих попадание влаги в образец, можно предположить, что оксид алюминия образуется в результате взаимодействия его нитрида с влагой воздуха в процессе разборки ячейки после завершения эксперимента. Запах аммиака, отчетливо ощутимый в этот момент, позволяет заключить, что происходит реакция: $2AlN + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2NH_3\uparrow$. Вплоть до 2500 К взаимодействие в системе AlN– Al_2O_3 при атмосферном давлении не приводит к появлению жидкой фазы [16], также в литературе отсутствуют данные о каталитическом воздействии оксида алюминия на превращение h BN \rightarrow c BN. Следовательно, можно утверждать, что появление в исследуемом образце Al_2O_3 не оказывает влияния на процесс синтеза c BN.

Кинетические данные, характеризующие превращение h BN \rightarrow c BN в присутствии AlN представлены на рис. 4. Коэффициент α превращения h BN \rightarrow c BN вычислен из выражения $I_{cBN}[111] \cdot 3.18 / (I_{hBN}[002] + I_{cBN}[111] \cdot 3.18)$, где

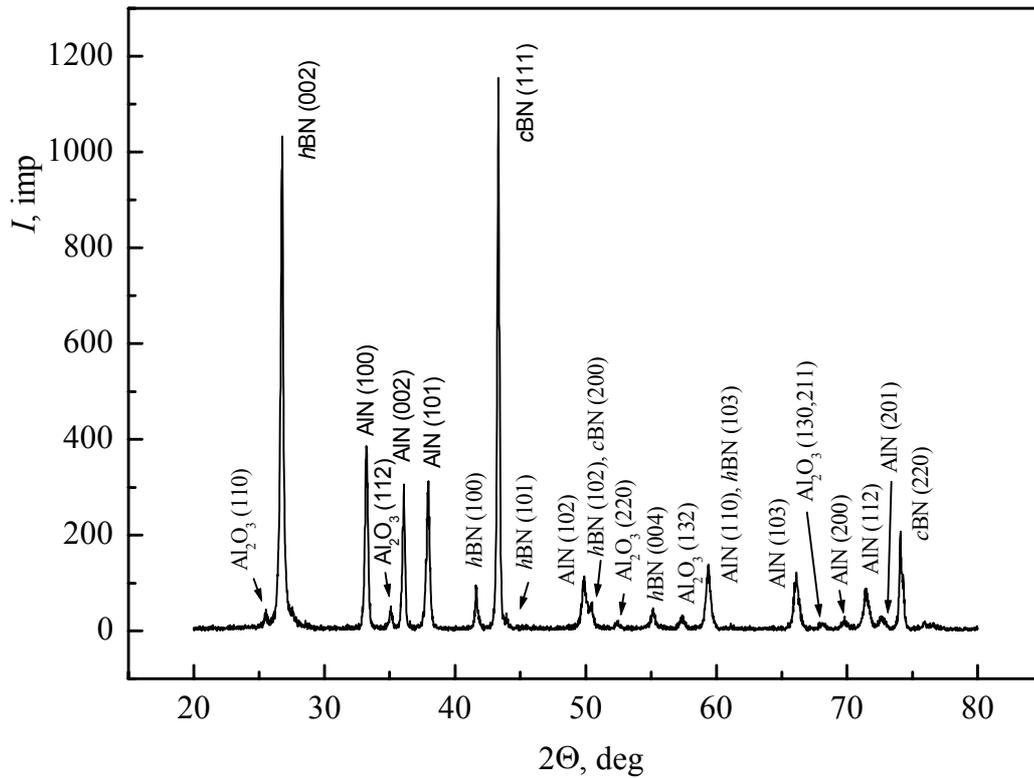


Рис. 3. Рентгенограмма образца смеси AlN-hBN (1 : 4), выдержанного 1.5 min при $T = 1880$ К и $P = 6$ GPa

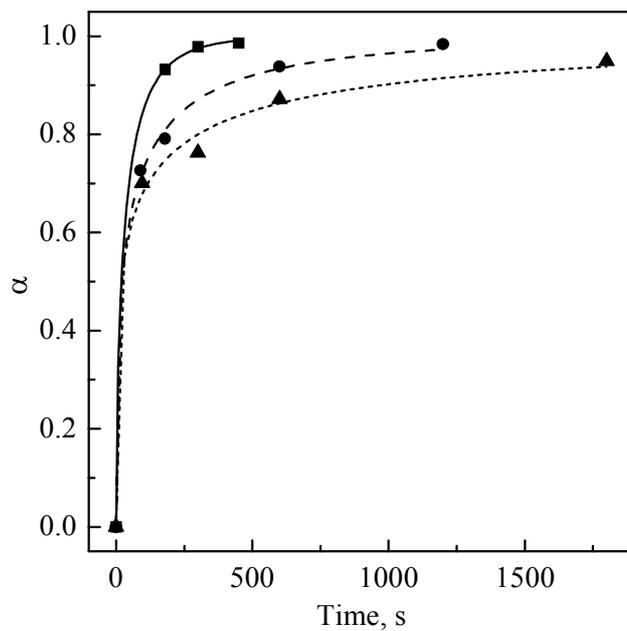


Рис. 4. Кинетические данные перехода $hBN \rightarrow cBN$ при $P = 6$ GPa и температурах, К: \blacktriangle – 1770, \bullet – 1880, \blacksquare – 1990

$I_{cBN}[111]$, $I_{hBN}[002]$ – интегральные интенсивности соответственно линий [111] *c*BN и [002] *h*BN. Коэффициент 3.18, учитывающий различные отражающие способности плоскостей [111] *c*BN и [002] *h*BN, определен в калибровочном эксперименте путем измерения соответствующих интегральных интенсивностей дифракционного спектра смеси 50 mol.% *c*BN и 50 mol.% *h*BN. Нагрев до 1990 К при 6 GPa со скоростью ~ 100 К/min без последующей изотермической выдержки не привел к появлению такого количества *c*BN, которое можно было бы зарегистрировать методом рентгеновской дифрактометрии. Поэтому все кривые берут начало в точке с нулевой степенью превращения при времени выдержки, равном нулю.

Попытка обработки экспериментальных данных с помощью модели Авраами [17] не увенчалась успехом. Несмотря на очевидное повышение скорости превращения с ростом температуры, величина энергии активации, рассчитанная с использованием приближения Авраами, имела отрицательный знак. По-видимому, наблюдался стесненный рост кристаллов *c*BN, что не позволило корректно применить указанную модель.

Для обработки кинетических данных, полученных в эксперименте, было использовано более 10 различных макрокинетических моделей. Наилучшим образом (с наименьшей величиной дисперсии) эти данные могут быть описаны с помощью модели

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[(1-\alpha)^{-1/3} - 1\right]^{-1}, \quad (1)$$

где α – степень превращения, τ – время, Z_0 – скорость превращения при бесконечно большой температуре, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Модель (1) предполагает, что наиболее вероятным механизмом является трехмерная диффузия для сферических частиц, а уменьшение скорости реакции обусловлено увеличением толщины слоя продукта реакции [18]. Рассчитанное значение энергии активации превращения *h*BN → *c*BN составило 170 ± 40 kJ/mol.

При исследовании образцов методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что размер образовавшихся зерен *c*BN в несколько раз меньше, чем исходного *h*BN. Нитрид алюминия не претерпел видимых изменений.

Полученные экспериментальные результаты, наряду с имеющимися в литературе данными, свидетельствуют о том, что процесс превращения *h*BN → *c*BN в системе AlN–BN протекает без участия жидкой фазы. Рассчитанное значение $E_a = 170 \pm 40$ kJ/mol хорошо соответствует величине энергии активации диффузии атомов Al в нитриде алюминия – 230 kJ/mol [19]. Это означает, что твердофазная диффузия атомов алюминия и бора в нитриде алюминия является лимитирующей стадией перехода *h*BN → *c*BN, что говорит о верности гипотезы, высказанной в работе [14]. В пользу такого вывода свиде-

тельствуют и физические посылки, заложенные в макрокинетическую модель (1), наилучшим образом описывающую экспериментальные данные. Гексагональный графитоподобный нитрид бора, растворяясь в твердом AlN, пересыщает его по отношению к кубической фазе, cBN выделяется из пересыщенного твердого раствора. Зона выделения представляет собой механическую смесь cBN и wAlN, насыщенного по отношению к cBN. Исходный hBN снова растворяется в нитриде алюминия, и превращение hBN → cBN продолжается. Кристаллы cBN уменьшают поверхность контакта wAlN и исходного hBN, что приводит к уменьшению скорости превращения. Граница раздела (wAlN + cBN)–hBN продвигается в сторону hBN до полного исчезновения последнего.

Предложенная схема превращения предполагает, что растворимость cBN в wAlN значительно меньше растворимости hBN, промежуточные соединения в системе AlN–BN отсутствуют, а жидкая фаза появляется в системе при температурах, значительно превышающих 2000 К.

4. Выводы

В ростовой системе Mg–BN, как и в других системах, содержащих магний, а также во всех изученных системах, кубический нитрид бора образуется из расплава. Начало кристаллизации cBN соответствует температуре инконгруэнтного плавления Mg₃B₂N₄ и MgB₂ в результате перитектической реакции.

Превращение hBN → cBN в системе AlN–BN протекает без присутствия жидкой фазы. hBN растворяется в твердом нитриде алюминия и пересыщает его по отношению к cBN. Последний выделяется из пересыщенного раствора BN в AlN. Лимитирующей стадией превращения является диффузия атомов бора и азота в wAlN. Энергия активации превращения составляет 170 ± 40 kJ/mol.

Авторы признательны д. х. н. В.Л. Соложенко за помощь в проведении экспериментов на синхротроне DORIS III в Гамбурге и доктору Т. Танигучи за помощь в проведении исследований на оборудовании Национального института материаловедения, Цукубо.

1. E. Rapoport, Ann. Chem. Fr. **10**, 607 (1985).
2. G. Vocquillon, C. Lories-Susse, J. Lories, J. Mater. Sci. **28**, 3547 (1993).
3. В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, Т. Танигучи, И.А. Петруша, В.Б. Зелявский, А.В. Андреев, Сверхтвердые материалы № 2, 14 (2003).
4. H. Lorentz, B. Lorentz, U. Kuehne, C. Hohfeld, J. Mater. Sci. **23**, 3254 (1988).
5. I.S. Gladkaya, G.N. Kremkova, N.A. Bendelani, H. Lorentz, U. Kuehne, J. Mater. Sci. **29**, 6616 (1994).
6. H. Lorenz, I. Orzall, Diamond and Related Materials **4**, 1046 (1995).
7. V.L. Solozhenko, V.Z. Turkevich, W.B. Holzapfel, J. Phys. Chem. **B103**, 8137 (1999).
8. T. Endo, O. Fukunaga, M. Iwata, J. Mater. Sci. **14**, 1676 (1979).

9. В.П. Елютин, Н.И. Полушин, К.П. Бурдина, В.П. Поляков, Я.А. Калашиников, К.Н. Семенов, Ю.А. Павлов, ДАН СССР **259**, 112 (1981).
10. В.З. Туркевич, В.Л. Соложенко, О.Г. Кулик, П.П. Иценко, А.Н. Соколов, А.Н. Луценко, А.Н. Ващенко, Сверхтвердые материалы № 6, 18 (2003).
11. A. Mironov, S. Kazakov, J. Jun, J. Karpinski, Acta Cryst. **C58**, i95 (2002).
12. Т.С. Бартницкая, А.К. Бутыленко, Е.С. Луговская, И.И. Тимофеева: в сб.: Высокие давления и свойства материалов. Матер. 3-го республ. науч. семинара, Наукова думка, Киев (1980), с. 90.
13. S. Hirano, T. Yamaguchi, S. Naka, J. Am. Ceram. Soc. **64**, 734 (1981).
14. В.П. Поляков, В.П. Елютин, Н.И. Полушин, К.П. Бурдина, Ю.А. Лысенко, Я.А. Калашиников, ДАН СССР **306**, 1413 (1989).
15. T. Taniguchi, M. Akaiishi, S. Yamaoka, J. Mater. Res. **14**, 162 (1999).
16. J.W. McCauley, N.D. Corbin, NATO ASI Ser. **E65**, 111 (1983).
17. M. Avrami, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
18. Я. Шестак, Теория термического анализа: Физико-химические свойства неорганических веществ, Мир, Москва (1984).
19. J.-S. Chun, P. Desjardins, I. Petrov, J.E. Greene, C. Lavoie, C. Cabral, Jr., Thin Solid Films **391**, 69 (2001).

V.Z. Turkevich, P.P. Itsenko

MECHANISM OF CUBIC BORON NITRIDE FORMATION IN THE Mg–BN AND AlN–BN SYSTEMS

The mechanism of cubic boron nitride (*c*BN) formation in the Mg–BN and AlN–BN systems has been studied at high pressures and temperatures. In the Mg–BN system, the *c*BN synthesis proceeds from the liquid phase after melting of the Mg₃B₂N₄ intermediate compound which was formed previously. In the AlN–BN system the transformation of hexagonal graphite-like boron nitride (*h*BN) into cubic one proceeds without a liquid phase. The hexagonal BN dissolves in aluminium nitride solid solution and supersaturates it with respect to *c*BN. Then *c*BN precipitates from the supersaturated solution of BN in AlN. A limiting stage of the transformation is the diffusion of boron and nitrogen atoms in wurtzitic aluminium nitride. Activation energy of the transformation is 170 ± 40 kJ/mol.

Fig. 1. Sequence of energy-dispersive spectra of 25 mol.% Mg–75 mol.% BN sample at a pressure of 5.7 GPa and temperatures from 950 to 1950 K [10]

Fig. 2. Temperature dependence of integrated intensity *I* of *h*BN (1), *c*BN (2), Mg₃B₂N₄ (3) and β-boron (4) main lines

Fig. 3. Diffraction patterns of the AlN–*h*BN sample (1 : 4 molar ratio) treated at 6 GPa and 1880 K for 1.5 min

Fig. 4. Kinetic data for *h*BN-to-*c*BN transformation at *P* = 6 GPa and temperatures, K: ▲ – 1770, ● – 1880, ■ – 1990