

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В КАРБИДЕ БОРА

С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалев, В.И. Пономарев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*ksv17@ism.ac.ru

Карбид бора обладает уникальными физико-химическими свойствами. Важным для эксплуатации изделий из карбида бора является изучение влияния температуры на кристаллическую структуру, обнаружение фазовых переходов (ФП) и определение величины коэффициента теплового расширения (КТР).

В [1] теоретически предсказано существование ФП у карбида бора состава $B_{12}C_3$ вблизи 717 К. Позднее существование ФП при 714 К подтверждено экспериментально методами дифференциальной сканирующей калориметрии и изменением спектров комбинационного рассеяния [2]. По данным квантовохимических расчетов (КХР) низкотемпературная фаза является моноклинной (пр.гр. $C2/m$), а высокотемпературная – гексагональной (пр.гр. $R\bar{3}m$). Однако, многочисленные рентгеноструктурные исследования (РСИ) карбида бора в интервале температур 12–300 К показали, что они имеют гексагональную сингонию [3–8]. Ранее нами обнаружены моноклинные кристаллы карбида бора, полученные методом СВС [9, 10]. По данным РСИ параметры элементарной ячейки моноклинных кристаллов из СВС совпадают с теоретическими данными (табл. 1).

С целью обнаружения структурных изменений карбида бора при ФП нами проведены РСИ кристаллов карбида бора состава $B_{12}C_3$ и $B_{12}C_2$ в диапазоне температур 298–1070 К.

Поликристаллы составов $B_{13}C_2$ и $B_{12}C_3$ были получены методом СВС с восстановительной стадией по суммарной реакции:



РСИ проводились на дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной камерой НТК2000 «Anton Paar». Температура образца определялась по изменению КТР нитрида бора, добавленного в исследуемый материал. В результате точность определения температуры исследуемого образца составляла ± 5 К. Параметры ячейки рассчитаны методом Ритвельда. Расчёт КТР проводился по программе TEV_v1.0.1 [11].

Табл. 1. Параметры ячейки карбида бора по данным КХР (1)[1], РСИ моноклинных кристаллов из СВС 2, 3 [9, 10] и гексагональных кристаллов разного состава 4–6 [3–6].

Параметр	1	2	3	4	5	6
Состав	$B_{12}C_3$	$B_{12.5}C_{2.5}$	$B_{12}C_3$	$B_{13.5}C_{1.5}$	$B_{13}C_2$	$B_{12}C_3$
$a, \text{Å}$	8.771	8.668(1)	8.746(4)	5.6720(1)	5.633(1)	5.59849(6)
$b, \text{Å}$	5.053	5.162(1)	5.197(12)	5.6720(1)	5.633(1)	5.59849(6)
$c, \text{Å}$	5.602	5.596(2)	5.625(8)	12.1428(2)	12.164(2)	12.0664(2)
α , град	90	90	90	90	90	90
β , град	61.71	60.71(2)	60.36(1)	90	90	90
γ , град	90	90	90	120	120	120
$V, \text{Å}^3$	217.5	217.8(3)	222.2(2)	338.20(3)	334.3(1)	327.530(8)
$d_{\text{calc}}, \text{г/см}^3$	2.51	2.45	2.46	2.46	2.45	2.46
Пр. гр.	Cm	C/2m	C2/m	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$

Вид рентгенограмм исходных образцов показан на рисунке 1. Они типичны для карбида бора составов $B_{13}C_2$ и $B_{12}C_3$.

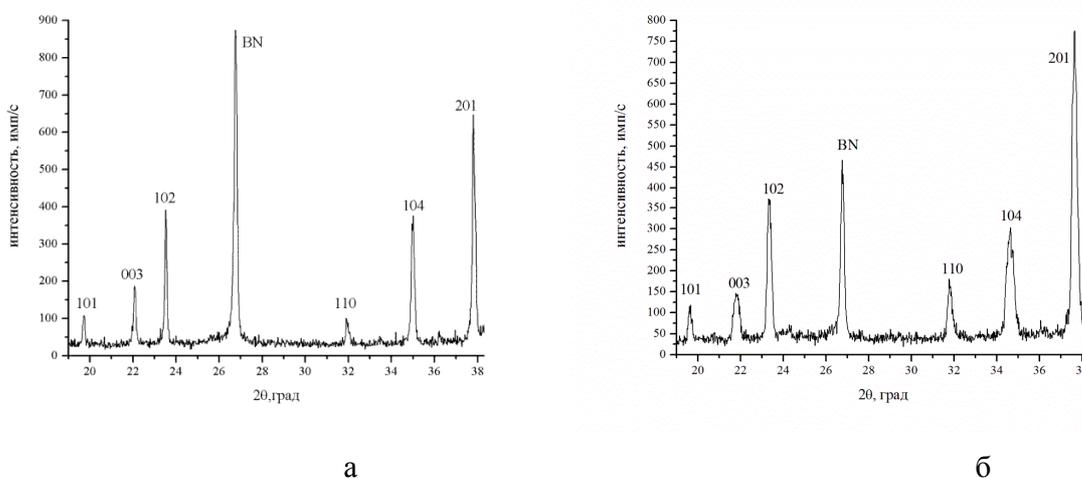


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллов карбида: а) состава $B_{12}C_3$; б) состава $B_{13}C_2$.

Температурная зависимость объема ячейки аппроксимируется двумя прямыми линиями, пересекающимися в точке 719 К у кристаллов состава $B_{12}C_3$ и 709 К для $B_{13}C_2$ (рис. 2). Изменение угла наклона вблизи температуры ФП говорит об изменении КТР вблизи этой точки.

Значения КТР кристаллов $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$ представлены в таблице 2. Обнаружено увеличение КТР кристаллов обоих составов выше 720 К.

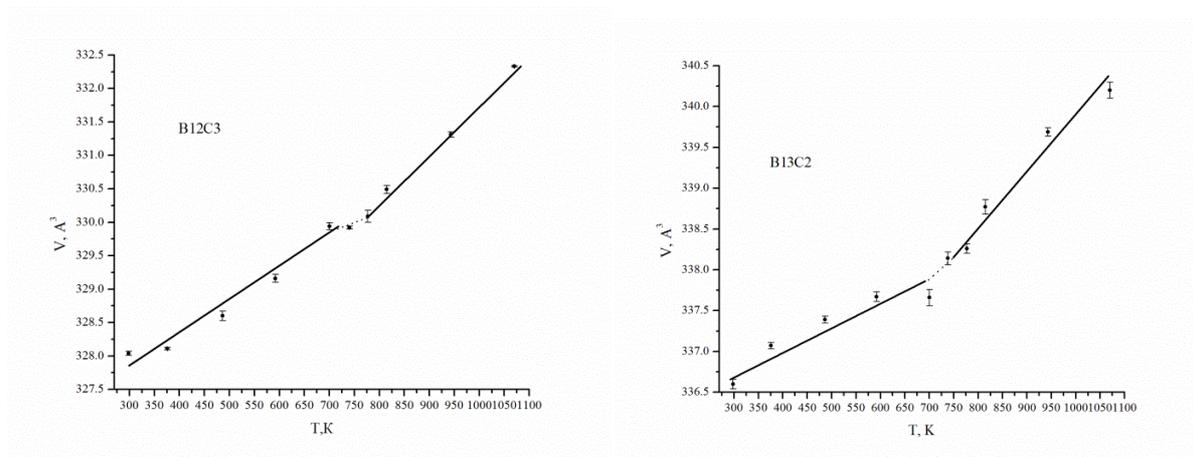


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки кристаллов карбида бора от температуры.

Параметры элементарной ячейки кристаллов $B_{12}C_3$ при комнатной температуре до начала нагрева ($a = 5.6011(4)$, $c = 12.0759(8)$ Å, $V = 328.09(9)$ Å³) и после охлаждения ($a = 5.6008(6)$, $c = 12.0763(9)$ Å, $V = 328.08(11)$ Å³) одинаковы. У кристаллов $B_{13}C_2$ различие параметров больше. До начала нагрева $a = 5.626(1)$, $c = 12.240(8)$ Å, $V = 335.6(3)$ Å³; после охлаждения: $a = 5.625(1)$, $c = 12.227(7)$ Å, $V = 335.0(5)$ Å³. Тем не менее, различие не превышает удвоенную погрешность измерений. Следовательно, ФП является обратимым.

Таблица 2. КТР ($\alpha \cdot 10^{-6} K^{-1}$) кристаллов карбида бора.

Состав	$B_{12}C_3$			$B_{13}C_2$		
	Температура, °С	α_a^*	α_c^{**}	α_{ave}^{***}	α_a^*	α_c^{**}
25 – 446	4.52	4.98	4.67	4.51	2.32	3.78
446 – 700	6.34	6.12	6.27	6.21	3.73	5.38

* α_a – линейный КТР вдоль оси a .

** α_c – линейный КТР вдоль оси c .

*** α_{ave} – среднее значение КТР для кристаллов гексагональной сингонии

Установлено, что теоретические рентгенограммы карбида бора моноклинной и гексагональной сингоний очень похожи (рис. 3). Теоретические рентгенограммы рассчитаны по данным РСИ моноклинного [9] и гексагонального [6] монокристаллов карбида бора. Последнее не позволяет сделать однозначный вывод о сингонии низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Можно только утверждать, что ФП

связан с небольшими изменениями кристаллической структуры или ее отдельных фрагментов. На рисунке приведены индексы отражений моноклинной фазы.

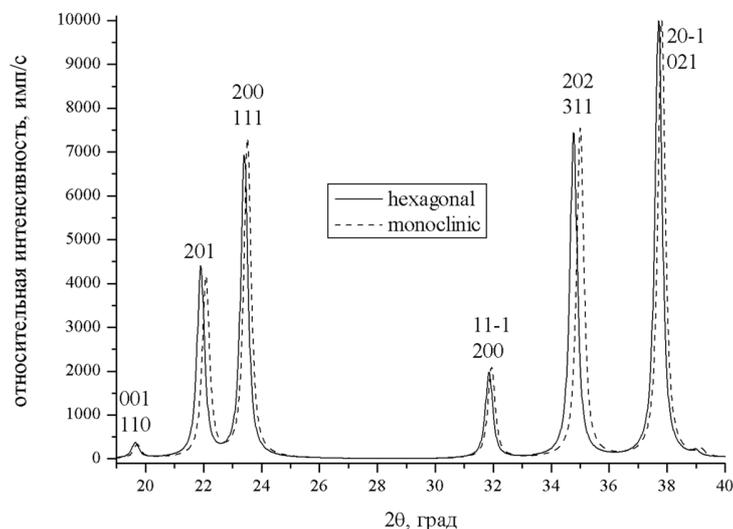


Рис. 3. Теоретические рентгенограммы моноклинного (пунктирная линия) и гексагонального (сплошная линия) кристаллов карбида бора.

Выводы. Экспериментально подтверждено наличие фазового перехода при 710–720 К у кристаллов карбида бора. Установлено, что фазовый переход является обратимым. Показано, что фазовый переход сопровождается изменением коэффициента теплового расширения карбида бора. Впервые выявлена анизотропия КТР кристаллов карбида бора состава $B_{13}C_2$.

Литература

1. S. Yao, W.P. Huhn and M. Widom, *Solid State Sci.*, 2015, vol. 47, pp. 21–26.
2. H. Werheit, *Solid State Sci.*, 2016, vol. 60, pp. 45–54.
3. H.L. Yakel, *Acta Crystallogr.*, 1975, B31, pp. 1797–1806.
4. A. Kirfel, A. Gupta, G. Will, *Acta Crystallogr.*, 1979, B35, pp. 1052–1059.
5. V. Morosin, G.H. Kwei, *Journal Physical Chemistry*, 1996, 100, pp. 8031–8039.
6. С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев, *Журнал неорганич. химии*, 2009, т. 54, стр. 229–236.
7. V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, pp. 3605–3628.

8. S. Mondal, E. Bykova, S. Dey et al., *Sci. Rep.*, 2016, no. 6, p. 19330. doi:10.1038/srep19330 (2016).

9. А.С. Штейнберг, В.А. Радучев, В.В. Денисевич и др., *Докл. АН СССР*, 1991, т. 317, стр. 370–374.

10. С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев, Д.Ю. Ковалев. III Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», 28–30 ноября 2016, Черногоровка, Россия, сборник тезисов стр. 120–121.

11. T. Langreiter and V. Kahlenberg, *Crystals*, 2015, vol. 5, pp. 143–153; doi:10.3390/cryst5010143.