

Д. В. ФЕДОСЕЕВ, В. П. ВАРНИН, С. П. ВНУКОВ,  
член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

## О ТОНКИХ СЛОЯХ УГЛЕРОДА НА НИТРИДЕ БОРА

При осаждении углерода из газовой фазы при нормальном или пониженном давлении углерод может кристаллизоваться в различных аллотропных формах. Наличие уже имеющегося кристалла алмаза способствует кристаллизации углерода в виде алмаза благодаря ориентирующему действию поверхностных сил затравки <sup>(1)</sup>. В принципе можно ожидать образование алмаза и на инородной поверхности, если тем или иным способом подавить рост стабильной формы — графита <sup>(2)</sup>. Однако наличие изоморфной подложки существенно облегчает кристаллизацию алмаза.

Наиболее близким к системе углерода веществом является нитрид бора. Соответствие в этих системах следующее: графиту соответствует графитоподобный нитрид бора, алмазу сфалеритоподобный (кубический), лонсдейлиту — вюртцитоподобный. Сам нитрид бора в природе не встречается и его фазы были синтезированы, исходя из аналогии с углеродом. Между кристаллическими модификациями нитрида бора и углерода имеется не только структурное сходство, но и близость параметров решеток (различие не превышает 1,5%). Поэтому существует возможность эпитаксиального наращивания одного вещества на другом, но в то же время появляются трудности идентификации и фазового анализа смесей, содержащих соответствующие фазы.

Наращивание углерода на различных модификациях нитрида бора производилось при давлении метана до 50 мм рт.ст. и температурах до 900°С. Более высокие температуры не использовались, чтобы избежать фазовых переходов в нитриде бора. Методика наращивания аналогична изложенной в работе <sup>(3)</sup>. В качестве подложек использовались порошки нитрида бора с удельной поверхностью до 10 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность определялась на новом приборе ДУП-2 по методу фильтрации разреженного газа. До и после наращивания порошки взвешивались и рассчитывалась средняя толщина наращенного слоя. Образцы исходных и наращенных порошков исследовались рентгенографически по методу Дебая.

Было установлено, что на сфалеритоподобном нитриде бора наращиваются тонкие слои (до 10 Å) как алмаза, так и графита (табл. 1). На графитоподобном нитриде бора и на вюртцитоподобном нитриде бора наращивался только графит. Вюртцитоподобный нитрид бора не был достаточно чистым, содержал примеси; поэтому, вероятно, не было отмечено следов лонсдейлита. Кроме того, присутствие лонсдейлита могло маскироваться вюртцитоподобным нитридом бора.

Наращенные порошки нитрида бора спекались в камерах высокого давления в области стабильности алмаза. Для всех трех модификаций нитрида бора были выбраны одинаковые условия. При этом часть наращенного углерода или он весь (в очень тонких слоях) претерпевали фазовые превращения. Углерод мог превращаться в алмаз, внедряться в нитрид бора, образуя твердые растворы, или образовывать новую фазу из углерода, азота и бора. Для кубического нитрида бора расчет рентгенограммы, снятой со спеченного образца — карбонитрида, приведен в табл. 1. Как видно из таблицы, в карбонитриде не регистрируются линии алмаза и графита, но появляются новые линии. Аналогичные линии зафиксированы

Т а б л и ц а 1

## Кубический нитрид бора \*

| Исходный<br>$d, \text{Å}$ | Нарощенный<br>$d, \text{Å}$ | Карбонитрид<br>$d, \text{Å}$                       | Идентификация                |
|---------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|
|                           |                             | 4,058<br>3,693                                     |                              |
|                           | 3,35                        | 3,186<br>2,978<br>2,730<br>2,542<br>2,310          | Графит                       |
| 2,090                     | 2,315<br>2,161<br>2,090     | 1,166<br>2,094                                     | Графит<br>Нитрид бора, алмаз |
| 1,810                     | 1,814                       | 1,888<br>1,821<br>1,672<br>1,593<br>1,514<br>1,459 | Нитрид бора                  |
|                           | 1,415                       | 1,349                                              |                              |
|                           | 1,262<br>1,173              |                                                    | Алмаз<br>Графит              |
| 1,090                     | 1,091<br>1,076              | 1,086                                              | Нитрид бора<br>Алмаз         |
| 0,904                     | 0,904                       | 0,904                                              | Нитрид бора                  |

\* Интенсивности линий опущены.

для карбонитрида на основе других модификаций нитрида бора. Часть этих линий приведена в табл. 2.

Присутствие на рентгенограммах как приведенных в табл. 2, так и других линий, может трактоваться двояко: как результат фазового перехода в нитриде бора или как результат образования новой фазы. Присутствие одинаковых линий в карбонитриде независимо от модификации исходного нитрида бора не может служить основанием для выбора.

Т а б л и ц а 2  
Дополнительные линии  
в карбонитриде \*

| Графито-<br>подобный<br>$d, \text{Å}$ | Вюртца-<br>тополобо-<br>вый<br>$d, \text{Å}$ | Сфалери-<br>тополобо-<br>вый<br>$d, \text{Å}$ |
|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 3,720                                 | 4,040                                        | 4,058                                         |
| 3,170                                 | 3,680                                        | 3,693                                         |
| 2,920                                 | 3,175                                        | 3,186                                         |
| 2,738                                 | 2,950                                        | 2,978                                         |
| 2,64                                  | 2,730                                        | 2,730                                         |
|                                       |                                              | 2,542                                         |
| 2,495                                 |                                              | 2,309                                         |
| 2,309                                 |                                              | 1,888                                         |
| 1,888                                 |                                              |                                               |

\* Интенсивности  
опущены.                      линий

Очевидно, что по крайней мере часть линий может соответствовать новой решетке в системе углерод — нитрид бора, но возможна маскировка линий. Во всех экспериментах не были зафиксированы линии, соответствующие карбиду бора или свободному бору. Трудно предположить, чтобы атомы углерода замещали азот в решетках нитрида бора. Вероятнее всего образование некоторых промежуточных структур — и углерода, и нитрида бора, практически совпадающих между собой, разделить которые в этой работе не удалось. Вполне возможно также, что система не достигает своего равновесного состояния и появление дополнительных линий связано с замораживанием переходных структур. Проникновение углерода в нитрид бора (или наоборот) связано с временем приложения высокого давления и температуры. Присутствие углерода на рентгенограммах не регистрируется после спекания, если толщины наращенных слоев были меньше 10 Å. Если предположить, что углерод из нанесенного слоя уходит благодаря диффузии, то коэффициент диффузии можно оценить в  $10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $1600^\circ$ .

Получающиеся спекы карбонитрида на основе вюртцитоподобного и сфалеритоподобного нитрида бора представляют собой темные цилиндры, легко царапающие все материалы за исключением алмаза. Тот карбонитрид, на рентгенограммах которого не отмечается присутствия графита, обладает большей прочностью. Исследование сколов карбонитрида в растровом электронном микроскопе при разрешении много выше размеров частиц исходного порошка показало, что материал является однородным и отдельные зерна исходного порошка не наблюдаются.

Авторы благодарят В. Н. Бакуля, В. К. Герасименко, А. В. Бочко за проведение спекания наращенных порошков нитрида бора, Г. М. Плавника за помощь в рентгеноструктурных исследованиях.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Усп. хим., т. 39, № 9 (1970). <sup>2</sup> Д. В. Федосеев, В. П. Варнин, Б. В. Дерягин, ДАН, т. 193, № 6 (1970). <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, К. С. Успенская, ЖФХ, т. 47, № 1 (1973).