

УДК 546.11:539.23:538.913

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПИРОНИТРИДА БОРА
ПРИ ПРОТОННОМ ОБЛУЧЕНИИ****Ю. В. Бородин, В. Х. Пак, С. В. Романенко****INVESTIGATION OF THE BORUM PYRONITRIDE NANOCOMPOSITE STRUCTURE
IN PROTON IRRADIATION****Yu. V. Borodin, V. Kh. Pak, S. V. Romanenko**

В статье исследована наноконпозиционная структура пиронитрид бора (ПНБ) при облучении наносекундными протонно-ионными пучками с энергией 120 – 250 КэВ, плотностью тока до 80А/см² и длительностью 20 – 100 нс. Показано, что облучение наносекундными протонно-ионными пучками с высокой плотностью мощности способствует росту вюрцитоподобного ПНБ на основе самоорганизующихся спирально циклических наноконпозиционных структур из первичной структуры протонно-выделенных нанополимеров.

The paper investigated the nanocomposite structure pironitrid boron (PNB) irradiated by nanosecond proton-ion beams with energies of 120 – 250 keV, current density and duration to 80A/sm² 20 – 100 ns. Shown that irradiation of nanosecond proton-ion beams with high power density contributes vuyrtsitopodobnogo NSP based on self.

Ключевые слова: наноконпозиционная структура, самоорганизация, протонирование.

Keywords: nanocomposite structure, self-organization, protonation.

Облучение кристаллов простых веществ и соединений наносекундными протонно-ионными пучками с высокой плотностью мощности приводит, как правило, к приповерхностному модифицированию материалов и протонному выделению первичной структуры нанополимеров (ПСНП) [1 – 3]. Высокий уровень сопутствующего протонирования чаще всего наблюдается в плотноупакованных и слоистых материалах. К числу таких материалов относится пиронитрид бора с большим количеством плотноупакованных плоскостей, где интенсивные структурные преобразования происходят при низких температурах [4, с. 227 – 237; 5, с. 297 – 304]. Формирование в таких условиях сверхтвердых фаз улучшает механические и диэлектрические свойства ПНБ, способствует созданию инструментальных материалов и изделий с высокой радиационной стойкостью [6, с. 98 – 104; 7, с. 165 – 170]. Исследования тонкой кристаллической структуры и текстуры различных модификации ПНБ не привели к объяснению природы ПСНП и нанополимеров из ПСНП. Наноконпозиционная структура чаще всего формируется при ударно-волновых и наносекундных воздействиях, обработке в расплавах солей и кислот, где обеспечивается высокий уровень протонирования, регулирование размеров ПСНП и соблюдение принципов самоподобия [8, с. 475 – 487]. Представляется необходимым исследование влияния наносекундного протонного облучения на форму и размеры ПСНП, нанополимеров и низкотемпературные структурные преобразования.

Методика эксперимента

Исследованы пластины коммерческого ПНБ. Облучение велось пучками протонов с энергией 120 – 250 КэВ, плотностью тока до 80А/см² и длительностью 20 – 100 нс с ограничивающим зону облучения (Ø 3 мм) экраном из фольги W толщиной 0,5 мм. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 в Cu-K_β-излучении. Для восстановления тонкой структуры подрефлексов использована методика съемки несфокусированных лауэграмм, когда образец смещается из центра гониометра в сторону рентгеновского источника, и дифракционная картина наблюдалась от неподвижного образца как при съемке лауэграмм. При рентгенографических исследованиях по методике Шольца также использовался метод расфокусировки изображения [9, с. 499 – 501]. Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ЭМ-125К; изображение, позволяющее судить о фазовом составе, получали с области 0,5 – 1,0 мкм.

Результаты исследования

В исходном ПНБ и облученном наносекундными протонными пучками (E = 120 КэВ, I = 10 А/см²; t = 20-100нс с, T = 15 имп./мин) наблюдается сложная иерархия распределения интегральной интенсивности дифракционных линий, что свидетельствует о сложности распределения электронной плотности в атомных плоскостях (рис. 1).

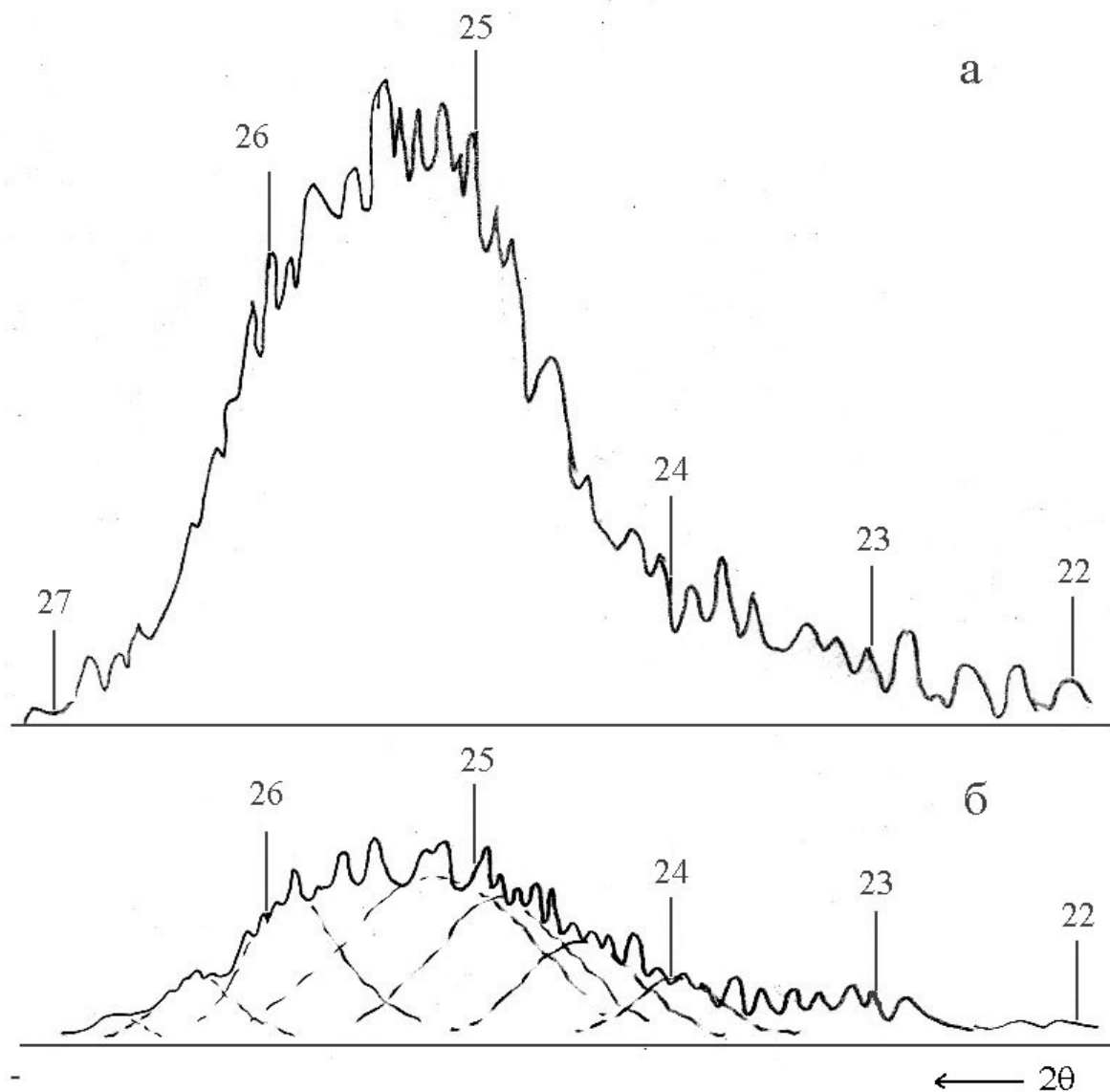


Рис. 1. Тонкая структура дифракционного рефлекса (002) исходного (а) и облученного (б) ПНБ

Неравномерность электронной плотности можно связать с перераспределением старых и формированием новых нанополимеров.

Каждый рефлекс разбивался на семь и более крупных подрефлексов, расположенных аperiodически внутри большого рефлекса. Исходя из геометрии, расположения субподрефлексов и рефлексов зависимости распределения межугловых положений имеют соответственно вид [10]:

$$\Delta\varphi_0 \tau^0, \Delta\varphi_0 \tau^1, \Delta\varphi_0 \tau^2; \quad (1)$$

$$\Delta\varphi_0 \tau^0, \Delta\varphi_0 \tau^1, \Delta\varphi_0 (1/2\tau^2), \Delta\varphi_0 (1/3\tau^2), \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_0$ – минимальное межуговое расстояние,
 $\tau = 1,618$ – число золотого сечения.

С учетом выражений (1) и (2) в табл. 1 представлены экспериментальные значения микроблоков вдоль плоскостей [110] и [001]. Используя экспериментально найденную величину межплоскостного

расстояния наиболее плотноупакованной плоскости с максимальной интенсивностью линии ($d_{\max}$), размер ребра ПСНП находится из выражения [10]:

$$d_{\text{ПСНП}} = d_{\max} N^{1/2} \tau^{1/6} K_{\phi}^{-1/3}, \quad (3)$$

где $N = H^2 + K^2 + L^2$ – сумма квадратов индексов наиболее плотно упакованной плоскости; K_{ϕ} – коэффициент формы ПСНП ($K_{\text{куб}} = 1$; $K_{\text{октаэдр}} = 0,4714$; $K_{\text{тетраэдр}} = 0,1179$).

Расчетные значения нанополимеров получены исходя из принятых в [9, с. 499 – 501] положений о составляющих их ПСНП и масштабировании размеров ребер ПСНП согласно последовательности Фибоначчи. Из табл. 1 видно, что при использовании ПСНП октаэдрической формы с $a = 0,455$ нм часть нанополимеров по размерам близки к расчетным. Вдоль плоскости [001] при облучении формируются более крупные нанополимеры, часть из которых находится в иерархических цепочках 5 – 6 – 7 с самоподобными переходами [8, с. 475 – 487]. Реализации таких переходов препятствуют экспериментально

наблюдаемые нанополимеры с размерами 3,1; 3,94; 4,25 и 11,56 нм. С помощью методики топографической съемки по Шольцу наблюдается распределение

правильным образом расположенных блоков размерами 10 – 20 мкм.

Таблица 1

Размеры нанополимеров в ПНБ после облучения

Плоскость	110			001		
$a_{\text{экспер.}}, \text{нм}$	1,37	2,614	9,596	3,66	6,40	11,56
Шаг ряда Фибоначчи	3	4	7	5	6	7
$a_{\text{расч.}}, \text{нм}$	1,365	2,275	9,555	3,64	5,915	9,555

Облучение ПНБ наносекундными пучками протонов с высокой плотностью мощности ($E = 120 \text{ КэВ}$, $I = 80 \text{ А/см}^2$, $t = 100 \text{ нс}$, $T = 15 \text{ имп./мин.}$) сопровождается формированием новой вюрцитоподобной (BN_v) фазы. Зависимость объемной доли BN_v имеет выраженные провалы, соответствующие глубинам 1,6; 3,2; 4,8 и 7,9 мкм. Изменения структуры наблюдаются также на расстоянии до 15 мм под защитным экраном от зоны облучения. Низкотемпературное превращение $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_v$ связано с уменьшением длины ребра ПСНП на $\Delta a = 0,009 \text{ нм}$ и, по-видимому, связано со сдвиговыми деформациями слоев.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают образование BN_v на достаточном удалении от зоны облучения и изменение распределения сфероидальных образований BN_v по глубине (рис. 2).

В табл. 2 представлены соотношения размеров включений и плотность их распределения по образцу и вдали от зоны облучения. На глубине 0,2 мкм и при удалении на 15 мм от зоны облучения сфероидальные образования измельчаются и доля их снижается до 45 %. На глубине ~50 мкм наблюдаются фрагменты BN_v с симметрией пятого порядка в виде пентагонов размерами до 32 нм, переходящими на глубине ~500 мкм в образования типа звездочек размерами до 62,5 нм (рис. 3). Экспериментально наблюдаемые звездочки и пентагоны в BN_v связаны с особенностями процессов самоорганизации спиральных циклических структур [6, с. 98 – 104]. На рис. 3 показана укладка нанополимеров (светлых блоков) самоорганизующейся структуры в области локальной оси симметрии пятого порядка с образованием пентагонов и звездочек в точке выхода оси L_5 [5, с. 297 – 304, 10].

Таблица 2

Расположение сфероподобных включений в ПНБ при протонном облучении

Параметры включений	Исходный	Удаление от зоны облучения (мм)		
		0	10	15
Размер, d , нм	8,4	82	64,5	6,6
$d_{\text{max}} (d_{\text{min}})$	600(37,5)	250(37,5)	87,5(50)	87,5(50)
Объемная доля, ΔV , %	~100	35-45	3-5	≤1,0

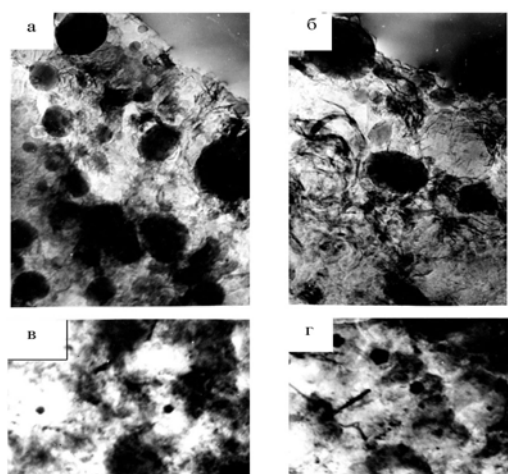


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ПНБ после облучения на глубине (мкм): 0-(а, б); 50(в); 500(г); $N = 1000 \text{ шт.}$; $I = 10 \text{ А/см}^2$, $\tau = 100 \text{ нс}$ (а); $N = 3 \text{ шт.}$; $I = 80 \text{ А/см}^2$, $\tau = 20 \text{ нс}$ (б, г); $\times 80000$

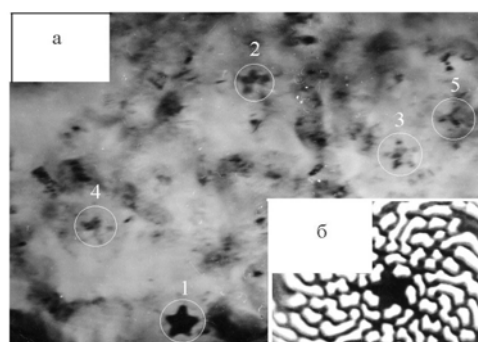


Рис. 3. Образование звездочек в точках выхода оси L_5 на электронно-микроскопических снимках ПНБ (а) и при укладке светлых блоков в самоорганизующейся структуре (б); 1, 2, 3, 4, 5 – разные уровни проявления звездочек

Выводы

1. Изучена наноконпозиционная структура различных модификаций ПНБ при наносекундном протонном облучении и показано, что при низких температурах происходит сдвиговый фазовый переход $\text{BN}_\Gamma \rightarrow \text{BN}_\text{в}$.

2. На примере плотноупакованного слоистого ПНБ экспериментально подтверждается протонный механизм выделения структурных элементов и нанополимеров из них.

3. Электронно-микроскопическими исследованиями показана возможность формирования фрагментов с симметрией пятого порядка с самоорганизующейся структурой $\text{BN}_\text{в}$.

Литература

1. Popp, D. Surface modification by intense proton irradiation / D. Popp, A. Mehling, R. et. al. Wilzbach // Appl. Phys. A. – 1992. – V. 55. – № 6.

2. Piekoszewski, I. High intensitty pulsed ion beams in material: equipment and applications / I. Piekoszewski, I. Langner // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. – 1991. – V. 53. – № 2.

3. Zheng, X. M. The topologies of the chean and hydrogen – terminated C (100) surface / X. M. Zheng, P. V. Smith // Surface Sci. 1991. – V. 256. – № 1 – 2.

4. Turan, S. Hith resolution transmission electron microscopy of the planar defect structure of hexagonal

boron nitrid / S. Turan, K. M. Knowles // Phys. Status Solisi. A. – 1995. – V. 150. – № 1.

5. Дедков, В. И. Надкристаллитные квазикристаллические образования в нитриде бора / В. И. Дедков, Ю. Ф. Иванов // Физ. тв. тела (СПб). – 1995. – Т. 37. – № 2.

6. Barhart, F. The formation of curled concentric - shell clusters in boron hitride under electron irradiation / F. Barhart, M. Zwanger // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 231. – № 1.

7. Кабышев, А. В. Электрофизические свойства поликристаллического сфалеритного нитрида бора / А. В. Кабышев, Ф. В. Конусов, В. В. Лопатин и др. // Изв. РАН. Сер. Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2.

8. Odagaci, T. Self-similarities in onedimensional periodic and quasiperiodic systems / T. Odagaci, H. Aoyma // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – № 1.

9. Сергеев, А. Н. Геометрическое моделирование структуры сверхпластичной конструкционной керамики / А. Н. Сергеев, С. В. Руднев, В. Г. Бамбуков и др. // Докл. АН СССР. – 1995. – Т. 341. – № 4.

10. Бородин, Ю. В. Наноконпозиционные структуры в тонком слое / Ю. В. Бородин, М. Э. Гусельников, А. Н. Сергеев. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – 106 с.