

Определение газовой растворимости бора в жидком углероде

А. Ю. Башарин¹, В. С. Дождиков¹ и А. Л. Васильев^{2,3}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Ленинский проспект, 59, Москва 119333, Россия

³ Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: a.basharin@jhiht.ru

Статья поступила в редакцию 21 октября 2024 г.

Аннотация. Методом закалки раствора пара бора в жидком углероде получены объемные образцы графита, с частью атомов углерода, замещенной атомами бора. Методом спектроскопии потерь энергии электронов определена концентрация бора в твердом растворе величиной 4.7%. По модели P.K. Galenko, D.M. Herlach (Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 150602), это соответствует концентрации бора в жидком углероде также 4.7%. Предполагается, что такого пересыщения по бору будет достаточно для прямого перехода полученного раствора замещения в борированный алмаз с свойствами сверхпроводника. <https://doi.org/10.33849/2024207>

1. ВВЕДЕНИЕ

Величина растворимости бора в жидком углероде $[B]_{\text{ж}}$ в какой-то степени определяет технологические перспективы жидкого углерода. Объемный твердый раствор замещения В–С с концентрацией бора выше 3% потенциально может служить прекурсором борированного алмаза, являющимся сверхпроводником для работы в магнитных полях до 3.5 Тл. В работе [1] был реализован сценарий медленного реконструктивного перехода графита в борированный алмаз. Смесь графита и B_4C выдерживалась под давлением 10 ГПа при температуре 2500–2800 К. Это сопровождалось диффузией бора из расплава B_4C в графит. Нам представляется, что использование в качестве прекурсора пересыщенного раствора замещения углерода бором в решетке графита позволило бы реализовать сценарий его прямого перехода в алмаз с сверхпроводящими свойствами, подобно тому, как чистый графит переходит в алмаз без использования расплавов катализаторов [2].

Содержание бора в полученном в работе [1] алмазе составляло $[B]_a = 2.8\%$. $[B]_a$ превышает $[B]_p$ в равновесном твердом растворе В–С, которое по данным [3] достигает максимума 2.3% при 2620 К и менее 0.5% при нормальных условиях. Из этого следует, что прекурсорный твердый раствор бора в графите должен быть пересыщен до концентрации $[B]_n \geq [B]_a$. В настоящее время такие растворы с концентрацией бора до 25% получены, но не в виде объемной фазы, а только в виде CVD (Chemical vapour deposition) пленок [4].

Мы не обнаружили опубликованных данных по $[B]_{\text{ж}}$, что не позволяет оценить возможность пересыщения жидкого углерода бором, так чтобы в результате выполнялось условие $[B]_n \geq [B]_a$, поэтому основной целью настоящей работы было экспериментальное определение $[B]_{\text{ж}}$.

Для достижения поставленной цели предлагается оригинальный подход, основанный на сверхбыстрой закалке раствора бора в жидком углероде и определении концентрации бора в полученном твердом растворе В–С. Согласно модели, развитой в [5], при закалке жидкого раствора со скоростью перемещения фронта жидкое–твердое $V_{\text{ф}}$ и скоростью диффузии растворен-

ного вещества в объеме растворителя V_d , такими, что $V_{\text{ф}} \gg V_d$, эвтектическое расслоение компонентов при затвердевании подавляется. В этом случае должен формироваться однородный пересыщенный твердый раствор с концентрацией примесных атомов, соответствующей их концентрации в жидком растворе $[B]_n = [B]_{\text{ж}}$.

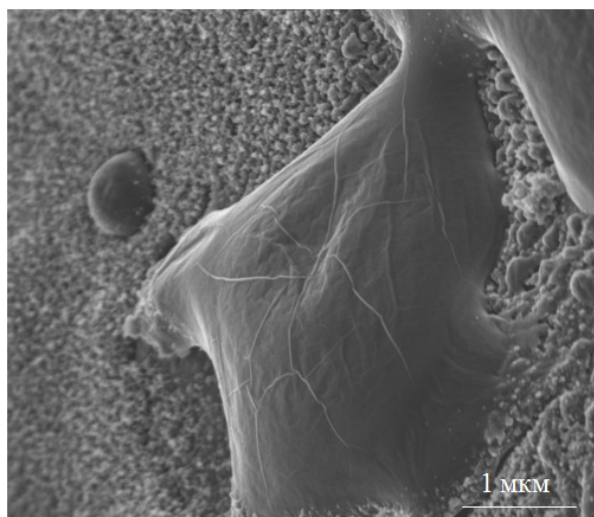
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основываясь на результатах работы [6], в которой была выполнена закалка жидкого углерода до аморфного состояния на подложке из природного алмаза за счет его рекордно высокой теплопроводности (до 2.5 кВт/мК), нами также был использован алмаз, но в форме CVD. В отличие от природного алмаза на поверхность CVD-алмаза выходят неплотно упакованные грани с высокой поверхностной энергией, что позволяет удерживать некоторое количество частиц В и С просто за счет адгезии к подложке.

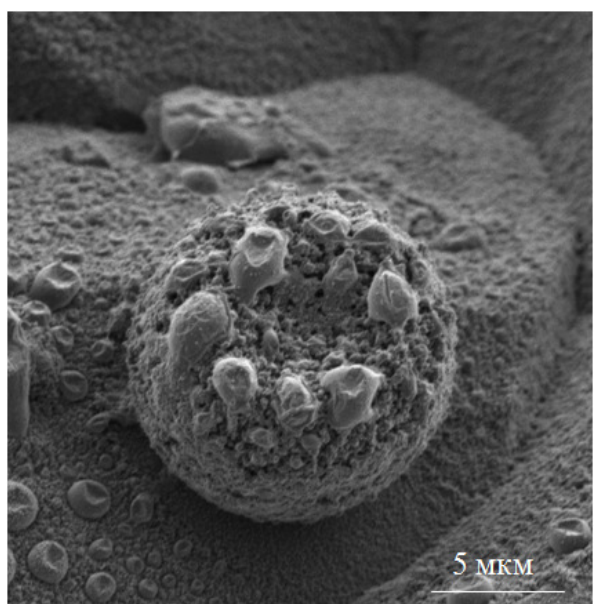
Смесь чешуек высокоориентированного пирографита (ВОПГ) и аморфного бора насыпалась на подложку CVD-алмаза в соотношении В:С = 13:87 по весу, после чего излишки порошка стряхивались. Соотношение компонентов выбиралось с существенным недостатком углерода по отношению к эвтектическому соотношению В:С = 7.8:2.1. Алмаз подвергался облучению единичным импульсом лазера с той стороны, где располагались частицы, в камере высокого давления на установке, описанной в [7]. Нагрев в атмосфере газообразного гелия с давлением $p_0 = 25$ МПа, таким, что $p_0 > p_{\text{тт}}$, где $p_{\text{тт}} = 10.7$ МПа [8] — давление в тройной точке углерода, гарантировал плавление графита.

Полученные после переплава твердые частицы с характерным размером 5–15 мкм предварительно анализировались непосредственно на подложке в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA3 TESCAN (Чехия) в режиме низкого вакуума с ускоряющим напряжением 1 кВ, уменьшающим влияние зарядки алмаза электронным пучком в колонне микроскопа.

Поскольку изначально частицы бора располагались среди графитовых чешуек случайным образом,



(a)



(b)

Рисунок 1. Вид в СЭМ переплавленных частиц. (a) Затвердевший расплав чешушки графита ВОПГ. (b) Затвердевшая капля сферической формы с мелкими каплями на ее поверхности.

в процессе нагрева только некоторые из чешуек ВОПГ контактировали с бором. При рассмотрении в СЭМ было обнаружено два типа частиц.

Расплавы чешуек ВОПГ после плавления под действием сил поверхностного натяжения растекались по поверхности подложки и затвердевали в форме, показанной на рисунке 1(a).

Переплавленные чешуйки, исходно находившиеся в контакте с бором, отличались меньшим контрастом, за счет зарядки бора электронным пучком в колонне электронного микроскопа, что и позволяло идентифицировать такие частицы (рисунок 1(b)). На этом рисунке мы видим затвердевшие капли: сферической формы, диаметром около 11.5 мкм и несколько более мелких диаметром 2–2.5 мкм на ее поверхности.

Мы считаем, что на рисунке 1(b) отражен результат двухстадийного плавления. Сначала образовалась

жидкая капля, которая затвердела в виде сферы диаметром 11.5 мкм непосредственно в процессе лазерного воздействия. Энергии импульса оказалось достаточно, чтобы повторно оплавить эту сферу, но только с поверхности, обращенной к лазерному лучу. На это указывают вторичные капли диаметром 2–2.5 мкм. Последние затвердели уже после окончания лазерного импульса.

Для установления причины сброса тепла конденсированной частицей непосредственно в процессе лазерного нагрева, мы изготовили срез капли, затвердевшей по сценарию рисунка 1(b), и исследовали его методами просвечивающей микроскопии.

Пробоподготовка включала приготовление ламели, вырезанной из частицы по нормали к подложке методом фокусированного ионного пучка (ФИП), в двухлучевом микроскопе СЭМ/ФИП Helios Nanolab (ThermoFisher Scientific, США).

Процедура приготовления ламели включала 3d-ионное травление частицы вместе с подложкой. Для предотвращения растравливания ионным пучком на поверхность частицы напылялся слой меди. В результате ФИП-травления частицы с захватом части подложки вырезалась ламель, которая затем подрезалась в плоскости, заглубленной в подложку, и с помощью манипулятора экстрагировалась из образца. Дальнейшая обработка включала утончение ламели ионным пучком. После этого она приваривалась к специальному медному полукольцу.

Приготовленная таким образом ламель исследовалась в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) TITAN 80-300 TEM/STEM (ThermoFisher Scientific, США), снабженном корректором аберраций пробы, при ускоряющем напряжении 300 кВ. Микроскоп был снабжен анализатором спектров энергетических потерь электронов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Светлопольное изображение в ПЭМ фрагмента ламели с характерными областями “а” и “б” показано на рисунке 2. Далее подробно исследована область “б” толщиной около 1 мкм, поскольку именно там мы ожидали обнаружить твердый В–С раствор. Изображение свидетельствует о высокой пористости этой области образца.

На рисунке 3 представлен спектр потерь энергии электронов от исследуемой части образца и, вычитанием фона, выделены полосы, соответствующие краям электронного возбуждения К-орбиталей бора и углерода (красная кривая). С использованием программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan, США) был проведен количественный анализ спектра по площадям под кривыми В и С. В результате был определен состав образца с точностью $\pm 0.1\%$: 95.3 ат% С и 4.7 ат% В.

Методом спектроскопии потерь энергии электронов были изучены 8 зон в области “б” на рисунке 2. Соответствующие зонам “1”–“3” спектры показаны на рисунке 4. Спектры, полученные из остальных пяти зон, оказались идентичны приведенным.

Идентичность спектров “1”–“3” свидетельствует о высокой однородности химического состава области “б”. Они содержали линии края спектра потерь, соответствующие возбуждению 1s электрона: π^* -линию 291 эВ и σ^* -линию 295 эВ. Это позволяет утверждать, что ведущим структурным мотивом кристаллизации этой

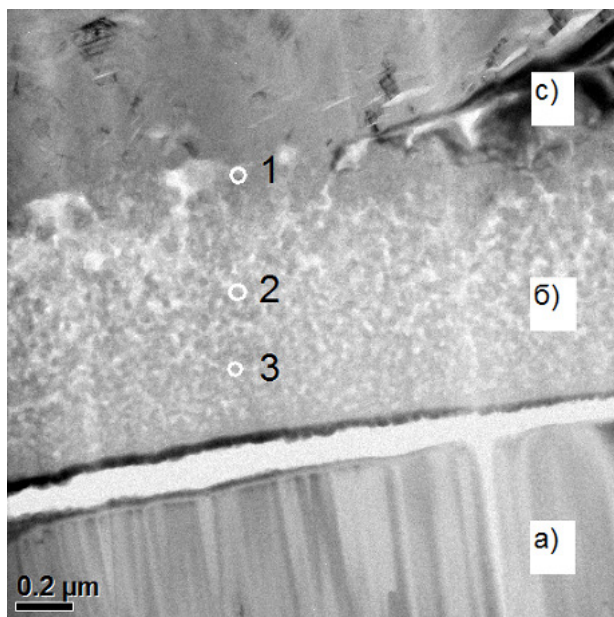


Рисунок 2. Строение ламели. а) CVD-алмаз. б) Высокопористый твердый раствор В-С. с) Эвтектика пластинчатый графит-карбид бора.

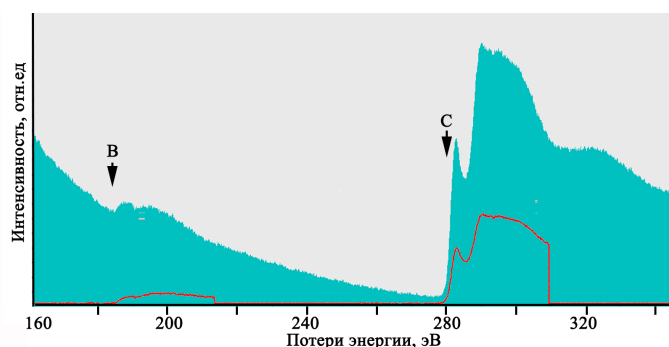


Рисунок 3. Спектр потерь энергии электронов области “б” на рисунке 2. Красная линия — полосы, соответствующие краям поглощения В и С, полученные после вычитания фона.

области являлся графит. Из сравнения спектров “1”–“3” со спектром ВОПГ (рисунок 4) видно, что π^* -линии сдвинуты относительно аналогичной линии на спектре ВОПГ, а σ^* -линии на спектрах “1”–“3” сильно уширены и не имеют плато, обозначенного фигурной стрелкой на спектре ВОПГ. Как утверждается в [4], такие особенности не связаны с деформацией решетки графита, а определяются замещением в ней части атомов углерода атомами бора.

Все это позволяет утверждать, что зона “б” на рисунке 2 является однородным по составу твердым раствором замещения, в котором часть атомов графита замещена атомами бора.

Проведенная по спектрам потерь энергии электронов количественная оценка концентрации бора в таком твердом растворе $[B]_{\text{п}} = 4.7\%$, по данным [5] дает также $[B]_{\text{ж}} = [B]_{\text{п}} = 4.7\%$.

Превышение $[B]_{\text{п}} > [B]_{\text{р}}$ соответствует пересыщению раствора относительно равновесных значений при нормальных условиях. Хотя жидкий углерод связыва-

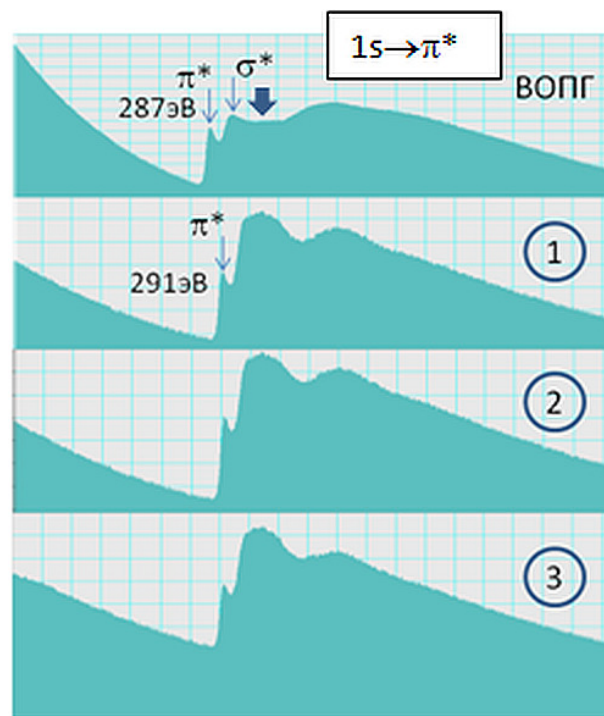


Рисунок 4. Фрагменты спектров потерь энергии электронов в зонах “1”–“3” области “б” на рисунке 2 в сравнении со спектром графита ВОПГ.

ет меньшее количество бора, чем $[B]_{\text{п}} \approx 25\%$ в CVD-пленках [5], такой твердый раствор может быть использован, в частности, для получения борированных алмазов.

Предполагается следующий сценарий растворения бора в жидком углероде.

Поскольку температура плавления углерода $T_{\text{пл}}^C = 4800 \text{ K}$ [7] значительно превышает температуру кипения бора $T_{\text{к}}^B = 4180 \text{ K}$ [9], $T_{\text{пл}}^C \gg T_{\text{к}}^B$, то мы имеем дело не с раствором двух жидкостей, а с паровой эмульсией В-С и, соответственно, можем говорить о газовой растворимости бора в жидком углероде.

Эмульсия образуется следующим образом. Расплав графита ВОПГ вступает во взаимодействие с бором. В условиях контакта с жидким углеродом бор плавится, жидкости смешиваются, и жидкий бор испаряется по сценарию парового взрыва. Это и приводит к резкому охлаждению капли, подобно тому, как в жидкостных системах охлаждения происходит сброс тепла за счет кипения жидкого охладителя с температурой кипения, меньшей температуры охлаждаемой жидкости. В результате взрывного кипения бора жидкий углерод насыщается парами бора и формируется паровая В-С-эмульсия. На это указывает отмеченная выше пористость области “б” на рисунке 2.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе по спектрам потерь энергии электронов впервые было экспериментально установлено, что при закалке раствора пара бора в жидком углероде образуется однородный по химическому составу пересыщенный твердый раствор замещения атомов углерода в графите атомами бора с концентрацией

$[B]_{\text{п}} = 4.7\%$. Это свидетельствует о том, что скорость закалки в эксперименте с импульсным лазерным плавлением В–С смеси была выше скорости диффузии бора в жидком углероде. Согласно модели, развитой в работе [5], это позволяет говорить о жидком углероде с растворенным в нем бором с концентрацией 4.7%. Вопросы о том, является ли это значение, учитывая нестационарный характер процесса, равновесным для жидкого углерода, и каков характер расположения атомов бора в решетке графита, остаются открытыми. Тем не менее, мы больше склоняемся к тому, что полученные данные являются равновесными. На это указывает однородность химического состава по объему образца.

Однако ясно, что концентрации бора в твердом растворе должно быть достаточно для приготовления борированного алмаза с сверхпроводящими свойствами по сценарию прямого перехода.

В заключение отметим, что по описанной методике кроме определения растворимости бора в жидком углероде могут быть получены растворимости и других карбидообразующих веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Преснякову М. Ю. за исследования образцов микроскопическими методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания № 075-00270-24-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ekimov E A, Sidorov V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D and Stishov S M 2004 *Nature* **428** 542–545
2. Khaliullin R Z, Eshet H, Kühne T D, Behler J and Parrinello M 2011 *Nat. Mat.* **10** 693–697
3. Lowell C E 1967 *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 142–144
4. Serin V, Brydson R, Scott A, Kihn Y, Abidate O, Maquin B and Derré A 2000 *Carbon* **38** 547–554
5. Galenko P K and Herlach D M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96**(15) 150602
6. Дождигов В С, Башарин А Ю и Левашов П Р 2021 *ТВТ* **59** 755–761
7. Башарин А Ю, Брыкин М В, Марин М Ю, Пахомов И С и Ситников С Ф 2004 *ТВТ* **42** 64–71
8. Haaland D M 1976 *Carbon* **14** 357–361
9. Казенас Е К и Цветков Ю В 2017 *Испарение карбидов* (М.: Красанд)