

ЗАПРЕЩЕННАЯ СИММЕТРИЯ ПЯТОГО ПОРЯДКА В НИТРИДЕ БОРА

В.В.Лопатин, Ю.Ф.Иванов

При исследовании изменений структуры нитрида бора после облучения нейтронами в реакторе деления было обнаружено образование новой кристаллической фазы. Морфология формирующихся кристаллитов – пятиконечная звезда, дифракционная картина также обладает симметрией пятого порядка.

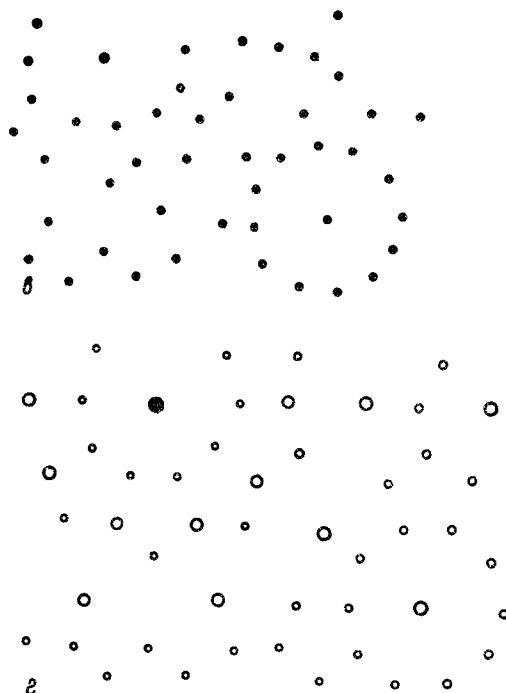
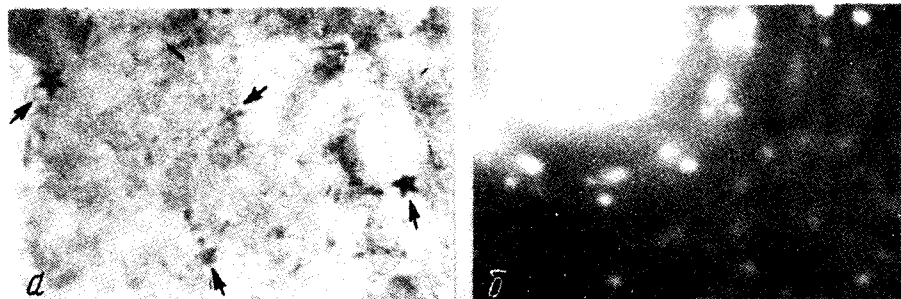
Пиролитический нитрид бора (ПНБ), полученный методом газофазного осаждения – это высокодисперсный текстурированный поликристалл с гексагональной графитоподобной решеткой. Анизотропные по своему строению кристаллиты "повторяют" решетку и представляют собой тонкие 5...10 нм диски или шестигранные призмы размером вдоль направления a решетки 100...300 нм. Кристаллиты уложены с аксиальной осью текстуры, совпадающей с направлением газофазного осаждения и осью c большинства кристаллитов¹. Известны четыре политропные состояния BN со сфалеритной, вюрцитной, ромбоэдрической и графитоподобной решетками, причем в переходе от менее к более плотной решетке большую роль играют детально изученные в² дефекты упаковки. Ранее ни в одном из фазовых состояний и при фазовых переходах в нитриде бора не наблюдались звездообразные кристаллиты.

При исследовании изменений структуры ПНБ после облучения в реакторе деления (флюенс) тепловых нейтронов $1,34 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$) нами было обнаружено образование кристаллитов в форме пятиконечной звезды. Использован метод электронной дифракционной микроскопии на просвет (энергия электронов 125 кэВ). Образцы для микроскопии готовились скалыванием перпендикулярно оси текстуры, а электронный луч направляли вдоль неё.

Размеры звездообразных кристаллитов (расстояние от центра до конца луча) – 15...20 нм (рис. а). Морфология – правильная пятиконечная звезда, плоскость которой всегда перпендикулярна оси текстуры и соответственно оси c решетки. Доля поверхности, занятая кристаллитами на сколе, порядка 1%. Звездообразные кристаллиты чаще всего формировались на границах призматических кристаллитов матрицы BN. На микроэлектронogramмах с области материала, содержащей частицу (рис. б) из-за малости ее размера присутствуют рефлексы матрицы.

На фоне кольцевых рефлексов гексагонального BN на микроэлектронogramмах выделяются брэгговские пики, которые невозможно отнести ни к одному из кристаллогеометрических разрешенных типов симметрии. Для выделения этих рефлексов данную электронogramму сопоставили с электронogramмой матрицы BN, полученной с области, не содержащей квазикристаллиты. Результаты анализа приведены на рис. в. Сопоставление схематического изображения рефлексов, принадлежащих звездообразной частице, с электронogramмой кристаллической решетки быстро охлажденного сплава Al_6Mn , имеющего запрещенную ось симметрии пятого порядка³; рис. г, показал их близость. Существование различий в рефлексах, рис. в, г может быть обусловлено как невысоким качеством наших электронogramм (из-за малости кристаллитов и погрешностей, вносимых при вычитании рефлексов матрицы), так и различиями в решетках Al_6Mn и BN. Тем не менее наиболее подходящей для звездообразных кристаллитов является симметрия пятого порядка.

В работе³ и последующей за ней дискуссии, обсуждались варианты существования запрещенной симметрии решетки, которая формирует икосаэдрическую симметрию дальнего порядка. Однако икосаэдры экспериментально никем не наблюдались. Наблюдаемую дифракционную картину объясняли или дефектами решетки, например, направленным многократным двойникованием кубических кристаллов⁴ или особенностями проекции шестимерной кристаллической решетки⁵, а в⁶ возможность образования запрещенной симметрии связывали с взаимодействием трансляционной и вращательной симметрий.



Электронномикроскопическое изображение структуры нитрида бора ($\times 37000$): *а* – светлое поле, стрелками указаны частицы, имеющие форму звезды; *б* – микроэлектронграмма, полученная с участка скола, содержащего анализируемую частицу; *в* – схематическое изображение рефлексов, принадлежащих звездообразной частице; *г* – схематическое изображение электронграммы, построенной теоретически для фазы, имеющей ось симметрии пятого порядка, размеры кружков отражают относительную величину интенсивности рефлексов ³

Известно, например ², что для графитоподобного BN характерно существование нескольких видов дефектов упаковки, обусловленных сдвигом или поворотом гексагональных секторов молекул относительно друг друга. Энергия, выделяемая при ядерных реакциях, например, $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ создает высокую концентрацию вращательных дефектов упаковки, перемещение которых может привести к образованию квазикристаллитов с запрещенной симметрией пятого порядка.

Литература

1. Arefiev K.P. et al. Phis. St. Sol. (a), 1986, 98, K27.
2. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наук. думка, 1979, с. 188.
3. Shechtman D. et al. Phys. Rev. Lett., 1984, 53, 1951.
4. Pauling L. Nature, 1985, 317, 512.
5. Калугин П.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 119.
6. Заславский Г.М. и др. УФН, 1988, 156, 193.