

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

Павлов Иван Сергеевич

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ, СТРУКТУРЫ И ДЕФЕКТОВ
КРИСТАЛЛОВ КАРБИДОВ БОРА

Специальность 1.3.20. –

«Кристаллография, физика кристаллов»

ДИССИРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Васильев Александр Леонидович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1.1. Борсодержащие соединения в качестве кристаллических аппроксимантов и квазикристаллы	10
1.2. Кристаллическая структура карбидов бора	14
1.3. Определение позиций легких атомов в ПЭМ/ПРЭМ	25
1.4. Дефекты карбида бора	30
1.5. Псевдо-пятерная симметрия карбидов бора	42
1.6. Наночастицы карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии	49
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	53
2.1. Материалы	53
2.1.1. Синтез частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией	53
2.1.2. Синтез карбида бора для исследования методом иДФК ПРЭМ	53
2.1.3. Синтез частиц карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии	54
2.1.4. Синтез сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$	54
2.2. Методы	55
2.2.1. Методы исследования частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией	55
2.2.2. Методы получения экспериментальных и моделированных иДФК ПРЭМ изображений и их анализа	55
2.2.3. Методы исследования карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии	56
2.2.4. Методы исследования сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$	57
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ	58
3.1. Формирование частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией	58
3.1.1. Рентгенофазовый анализ	58
3.1.2. Растровая электронная микроскопия	59
3.1.3. Просвечивающая электронная микроскопия	61
3.1.4. Свободная энергия Гиббса частиц в форме РШ	69

3.2. Возможности современной просвечивающей растровой электронной микроскопии в исследованиях карбидов бора	74
3.2.1. Компьютерное моделирование и расчет	74
3.2.2. Анализ экспериментальных иДФК изображений карбида бора	81
3.3. Частицы карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии.....	84
3.3.1. Рентгенофазовый анализ.....	85
3.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	86
3.3.3. Обсуждение результатов	91
3.4. Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al-Cu-Fe с декагональными квазикристаллами	92
3.4.1. Растровая электронная микроскопия	93
3.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	94
3.4.3. Рентгенофазовый анализ.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
БЛАГОДАРНОСТИ	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	105
СПИСОК ТЕЗИСОВ КОНФЕРЕНЦИЙ.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

ВВЕДЕНИЕ

Сверхтвердые материалы – вещества, сравнимые по твердости с алмазом, активно применяются как в промышленности, так и в быту. Одним из таких материалов, обладающим целым спектром уникальных свойств, является карбид бора. Благодаря своей низкой плотности (2510 кг/м^3), высокой твердости ($\sim 30 \text{ ГПа}$) и значительному пределу упругости Гюгонио ($\sim 20 \text{ ГПа}$), карбид бора используется для изготовления шлифовальных и абразивных покрытий, химической посуды, пластин для бронежилетов и многого другого [1–6]. Наряду с механическими характеристиками, материал отличается хорошей тепло- ($\sim 40 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при комнатной температуре) и электропроводностью ($\sim 300 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при комнатной температуре), которые делают его применение в электронике перспективным и актуальным [1,2]. Высокая температура плавления (2447°C), температурная стабильность и большое сечение захвата нейтронов ($\sim 400 \text{ барн}$) способствуют использованию карбида бора в ядерной промышленности в качестве поглотителя нейтронов [7–10]. Одной из неожиданных сфер применения карбида бора стала медицина, где он может применяться в качестве препарата для бор-нейтронозахватной терапии при лечении пациентов, страдающих от онкологических заболеваний [11–13].

Вместе с тем, карбид бора обладает множеством структурных модификаций, что приводит к формированию кристаллов различной морфологии. Причем, даже хорошо известные кристаллические структуры карбида бора отличаются положениями и количеством атомов углерода в элементарной ячейке и, следовательно, композиционным составом и свойствами [1], что, зачастую, является проблемой при его использовании. Поэтому, при исследовании кристаллов карбида бора возникают две проблемы: связь структуры и морфологии кристаллов и определение атомной структуры карбидов бора при малых изменениях в атомном упорядочении. Вторая проблема представляет собой задачу, которая требует применения новых методик. Отличить атомы бора от углерода

методами электронной микроскопии высокого разрешения крайне сложно, так как они расположены по соседству в таблице Менделеева и имеют низкие значения массы и заряда. С появлением многосегментных детекторов, используемых в просвечивающих растровых электронных микроскопах (ПРЭМ), метод интегрированного дифференциального фазового контраста (ИДФК), стал широко применяться для анализа материалов, состоящих из легких атомов. Согласно имеющимся литературным данным, для изучения карбида бора этот метод ранее не использовался.

Важной особенностью карбида бора является низкая энергия дефектов упаковки, что приводит к высокой плотности двойников, которая с характерным параметром ромбоэдрической (тригональной) элементарной ячейки $\alpha = 65.6^\circ$, может привести к проявлению псевдо-пятерной симметрии [14,15]. Такое двойникование борсодержащих материалов зачастую привлекает внимание исследователей, так как еще в 1993 г. было предсказано, что некоторые обогащенные бором кристаллические материалы, в том числе и карбид бора, могут являться аппроксимантами икосаэдрических фаз с полупроводниковой проводимостью, которые до сих пор не были найдены [16–18].

Таким образом, несмотря на широкий и продолжительный научный интерес проявляемый к карбиду бора, всё ещё остаются нерешенные проблемы, для преодоления которых необходимо не только применение современных методов исследования, но и разработка новых методов исследования структуры на атомном уровне. Подробное изучение борсодержащих частиц проявляющих пятерную симметрию и определение механизмов их формирования может оказаться полезным с точки зрения создания материалов с заданной морфологией. Более того, если такие частицы, получены не классическими методами синтеза, нельзя исключать возможность присутствия новых квазикристаллических структур. Точное определение структуры новых материалов, особенно наноразмерных поликристаллических композитов, всегда требует приложения ряда методик электронной дифракции, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии. Поэтому, для выявления критериев, необходимых для

идентификации квазикристаллических материалов, помимо исследований карбидов бора в работе также представлены результаты анализа сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, полученного методом высокоскоростной кристаллизации. В ряде работ было показано, что в сплавах Al-Cu-Fe формируются квазикристаллы [19–22]. В связи с этим, в рамках диссертационной работы было проведено исследование сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, изучение и кристаллографическое описание которого имеет методологическую значимость. Также необходимо отметить, что подобные материалы находят применение в аэрокосмической промышленности [23–29] и ряде других производств, так как алюминиевые сплавы обладают значительной прочностью и низкой плотностью, а квазикристаллические преципитаты способствуют улучшению трибологических свойств и коррозионной стойкости [30–34]. Полученный сплав, по сравнению с аналогами, описанными в литературе, обладает повышенной концентрацией алюминия (82 ат. %), что, безусловно, должно оказывать положительное влияние на снижение удельного веса. Вместе с тем, количественные изменения элементного состава могут способствовать изменению фазового, вплоть до исчезновения квазикристаллических включений.

Целями представленной работы являются: а) определение механизма формирования микрочастиц карбида бора, проявляющих пятерную симметрию; б) аттестация метода иДФК ПРЭМ для идентификации позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке; в) определение микроструктуры и морфологии материала формируемого при лазерной абляции мишени VC_3 в воде.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Отработать методы обнаружения квазикристаллов, идентификации их многомерной пространственной группы и уточнения параметров элементарной ячейки квазикристаллов с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и электронной дифракции на примере сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$.
2. Определить микроструктуру частиц, состоящих из бора и углерода, проявляющих пятерную симметрию и предложить модель их формирования.
3. Получить изображения карбида бора с помощью иДФК ПРЭМ.

4. Выполнить компьютерное моделирование иДФК ПРЭМ изображений карбида бора и, совместно с экспериментальными результатами, определить возможность применения метода для распознавания атомных колонок, состоящих из бора и углерода.
5. Определить морфологию и структуру частиц карбидов бора, формируемых при лазерной абляции мишени BC_3 в воде методами РФА и просвечивающей электронной микроскопии.

Научная новизна:

1. Обнаружены микрокристаллы карбида бора в форме ромбических шестидесятигранников (**РШ**), которые ранее не наблюдались, и описан механизм их формирования.
2. Впервые предложен способ определения позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке карбида бора методом иДФК ПРЭМ, совмещенным с компьютерным моделированием, и продемонстрированы возможности его применения.
3. Проведен первый подробный структурный и морфологический анализ сферических частиц карбида бора, которые могут использоваться в качестве препарата для бор-нейтронозахватной терапии, формируемых при лазерной абляции спрессованной мишени BC_3 в воде, и предложен механизм их образования.
4. Впервые обнаружена декагональная квазикристаллическая фаза, и определены её пространственная группа (пр. гр. $P10_5mc$) и параметры пятимерной элементарной ячейки ($a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм) в закаленном сплаве Al-Cu-Fe с повышенным содержанием алюминия 82 ат.% .

Помимо фундаментального научного интереса, **практическая значимость** работы состоит в развитии методик, позволяющих определить структурные модификации карбидов бора и других материалов, состоящих из легких элементов, а именно бора, углерода, кислорода, фтора. Заключение, сделанные в работе, могут быть использованы для усовершенствования свойств сверхтвердых материалов на основе карбида бора, а также в разработке методов получения частиц карбида бора

с заданной морфологией для применения в медицине, инженерии, электроники и ядерной энергетике.

Благодаря повышенному содержанию Al и наличию квазикристаллических включений сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$ имеет перспективы для использования в аэрокосмической промышленности и других отраслях как сплав с малым удельным весом и повышенной коррозионной стойкостью.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Микрочастицы в форме РШ полученные при разложении M-карборана являются ромбоэдрическими карбидами бора ($a = 5.25 \text{ \AA}$, $\alpha = 65.59^\circ$) и формируются за счет циклического многократного двойникования с относительно небольшим угловым несоответствием ($\sim 5^\circ$), усложняющим структуру двойниковых границ.
2. Метод иДФК ПРЭМ совместно с моделированием позволяет определять структурные модификации карбида бора и других материалов состоящих из легких элементов.
3. В результате лазерной абляции объемных мишеней BC_3 в воде формируются сферические частицы B_4C окруженные графитовой оболочкой, а также борная кислота.
4. Сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$ полученный методом спиннингования представляет собой твердый раствор на основе Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и интерметаллиды четырех типов - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C12/m1$), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$), $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ (пр. гр. $Cmc21$) и декагональных квазикристаллов (пр. гр. $P10_5mc$).

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов определяется использованием высокоточного современного экспериментального оборудования, применением комплементарных методов исследования, а также согласованностью и воспроизводимостью расчетных и экспериментальных данных.

Исследования представленные в диссертации были **апробированы** на российских и международных научных конференциях:

1. IUCr High-Pressure Workshop (Novosibirsk, 2021);

2. Акустооптические и радиолокационные методы измерений и обработки информации (ARMIMP XIV) (Астрахань, 2021);
3. XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (Москва, 2022);
4. XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов – Физико-химия и технология неорганических материалов (Москва, 2022).

Часть результатов, указанных в диссертации, была представлена на молодёжном конкурсе научных работ, проводимом ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» в 2021 г. в секции «Кристаллография» и удостоена премии имени академика Н.В. Белова.

Личный вклад. Результаты диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном содействии. Автор принимал активное участие в планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций в рецензируемых научных изданиях, а также лично представлял результаты работы в виде устных докладов на ведущих международных и российских конференциях.

Публикации. Основные результаты, содержащиеся в диссертации, изложены в восьми печатных изданиях: четыре публикации осуществлены в журналах, рекомендованных ВАК и четыре – в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 123 страницы печатного текста, включая 50 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 171 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Борсодержащие соединения в качестве кристаллических аппроксимантов и квазикристаллы

Согласно классической кристаллографии в кристаллах возможны оси симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Однако в 1984 г. Д. Шехтман обнаружил икосаэдрическую структуру в быстро закаленном сплаве $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ [35]. Атомы в таких решетках расположены закономерно, однако, трансляционная симметрия в них отсутствует. Материалы с запрещенными осями симметрии и отсутствующей трансляционной симметрией получили название «квазикристаллы». Своим открытием Шехтман положил начало активных исследований по синтезу и описанию таких необычных веществ. Икосаэдрические квазикристаллы были также обнаружены в других алюминиевых сплавах с элементным составом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ (где M – V, Cr, Mn или Fe) [19–22]. Помимо квазикристаллов с пятерной симметрией, в литературе также описаны кристаллы с осями симметрии восьмого, десятого и двенадцатого порядков [36–38]. Такие квазикристаллы часто называют двумерными (или полигональными), так как трансляционная симметрия в них присутствует вдоль запрещенной оси симметрии и отсутствует вдоль перпендикулярных к ней направлений.

Помимо фундаментального интереса, квазикристаллы привлекают внимание специалистов, отмечающих широкие перспективы их применения в композиционных сплавах на основе алюминия, которые используются в авиационной и космической промышленности [23–29]. Традиционно, алюминиевые сплавы используются в производстве летательных аппаратов благодаря их низкому удельному весу и высокой удельной прочности. В то же время, присутствие квазикристаллических наночастиц в качестве наполнителя матриц различного типа (полимерные, металлические или керамические)

позволяет получать материалы с уникальными свойствами: повышенной твердостью и прочностью, коррозионной стойкостью, необычными тепло- и электропроводностью, высокими трибологическими свойствами при сохранении низкого удельного веса [30–34].

Несмотря на частичное или полное отсутствие трансляционной симметрии в квазикристаллах, они, тем не менее, формируют дифракционные картины при рассеянии коротковолнового излучения, рефлексы которых могут быть проиндексированы. Минимальное количество индексов, необходимых для этого, должно быть больше трех [39]. В связи с этим, для описания структуры квазикристаллов оказалось продуктивным представление их как периодических кристаллов в многомерном пространстве [40–42]. Проекциями такого многомерного кристалла на трехмерное пространство являются трехмерные (для икосаэдрических квазикристаллов) или двумерные (для полигональных квазикристаллов) мозаики Пенроуза, Стампфли и т.п. [39,43], в согласии с которыми располагаются атомы. Следовательно, такие кристаллы могут быть охарактеризованы многомерной пространственной группой и параметрами многомерной элементарной ячейки [44].

На примере структур с осью симметрии десятого порядка рассмотрим кристаллографическое описание квазикристаллов более подробно. Такие квазикристаллы называются декагональными (ДК). Они наблюдались в двухкомпонентных сплавах Al-M (где M – Mn, Fe, Co, Ni) [37,45–47] и трёхкомпонентных $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [48], $Al_{75}Cu_{12.5}Fe_{12.5}$ [49], $Al_{77}Cu_{10}Fe_{13}$ [50,51]. В некоторых системах индексирования для ДК используют шесть векторов [52–55], хотя один из них всегда является линейной комбинацией двух других. В системе, предложенной Ямамото, [39,56,57] используется пять векторов, так как это минимальное необходимое число индексов для ДК, и его элементарная ячейка определяется в пятимерном пространстве. Это пространство задается базисными векторами \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, \dots, 5$), расположенными под прямыми углами друг к другу. Декагональная элементарная ячейка определяется в этом пространстве векторами \mathbf{d}_j ($j = 1, 2, \dots, 5$) так, чтобы проекции векторов с $j \leq 4$ на плоскость,

перпендикулярную \mathbf{d}_5 , отставали друг от друга на 72° и их длины были равны ($d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = a$), при этом \mathbf{d}_5 должен совпадать с периодическим направлением квазикристалла и равен c . В системе такой элементарной ячейки любой дифракционный рефлекс может быть проиндексирован как линейная комбинация элементарных векторов в обратном пространстве $\mathbf{h} = \sum_{j=0}^5 h_j \mathbf{d}_j^*$, где h_j может принимать значения 0, 1, 2, Согласно Ямамото, наиболее интенсивный рефлекс электронограммы, полученной вдоль c (или $[00001]$), принято индексировать как (13420).

В [58] было показано, что для сплава $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Cu}_{20}$ более стабильным, чем квазикристаллическое, низкотемпературным состоянием является поликристаллическая матрица, состоящая из ромбоэдрических доменов с параметрами элементарной ячейки $a = 3.216 \text{ нм}$, $\alpha = 36^\circ$ (или с увеличенным объемом $a = 3.781 \text{ нм}$, $\alpha = 63.43^\circ$). Эти домены склонны к двойникованию таким образом, чтобы формировать псевдо-пятерную симметрию. Эксперименты проведенные *in situ* с помощью ПЭМ показали, что при высоких температурах такая микрокристаллическая матрица равномерно трансформируется в икосаэдрическую и сохраняет стабильность вплоть до плавления. Высокоскоростное охлаждение позволяет сохранить стабильность икосаэдрической структуры при комнатной температуре. Такую ромбоэдрическую фазу называют кристаллическим аппроксимантом, так как она имеет аналогичную многомерную пространственную группу, как и соответствующей ей квазикристалл, и её трехмерное представление может быть получено методом вырезания и проектирования (the cut-and-projection method) шестимерного гиперкуба [50,59]. Кристаллические аппроксиманты существуют у всех квазикристаллов. К примеру, для ДК Al-Fe и Al-Cu-Fe это – моноклинный интерметаллид $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [46,47,60].

В работе [20] на основании анализа двойников, наблюдаемых в ромбоэдрическом аппроксиманте Al-Cu-Fe в ПЭМ, было предположено, что они могут формировать кристалл в форме РШ (Рисунок 1), так как α его увеличенной элементарной ячейки идентичен углу золотого ромбоэдра. РШ – объемный многогранник, который может быть сформирован из двадцати золотых

ромбоэдров. Стоит отметить, что несмотря на активное и продолжительное развитие геометрии, этот многогранник был открыт только в 1940 г. Гельмутом Ункельбахом [61]. Объемных частиц такой формы авторы [20] не наблюдали, а частица из которой был приготовлен образец для ПЭМ имела форму додекаэдра.

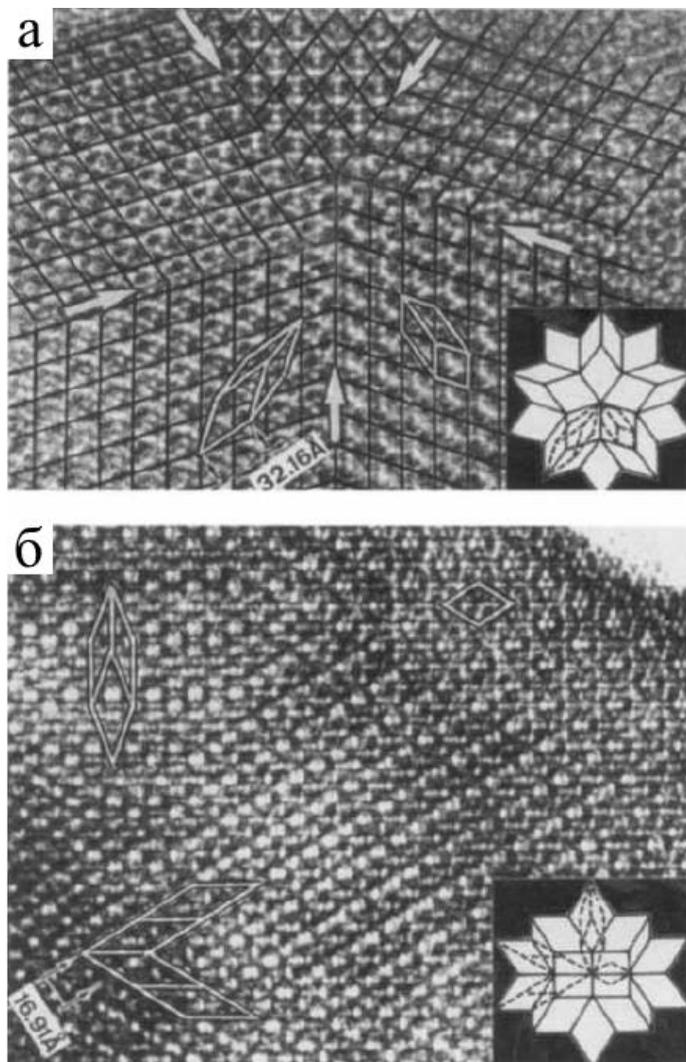


Рисунок 1. Сравнение РШ с двойникующимися доменами ромбоэдрического Al-Cu-Fe, наблюдаемого вдоль а) псевдо-пятерной оси симметрии и б) оси второго порядка [20].

С помощью электронно-микроскопического держателя с нагревом *in situ* было установлено, что наблюдаемый аппроксимант переходит в икосаэдрическую фазу при 860°C .

Начиная с 1984 г. предпринимаются всё новые и новые попытки синтеза квазикристаллов на основе сплавов с различным компонентным составом. Одними из кандидатов на аппроксиманты квазикристаллической фазы являются

обогащённые бором ромбоэдрические структуры, такие как α - и β -бор, B_6O , $B_{13}P_2$, а также $B_{1-x}C_x$ ($0.07 < x < 0.2$). Это предложение основано на том, что бор имеет такое же количество валентных электронов как и алюминий, а параметр a элементарных ячеек, перечисленных структур, близок к тому, что имеет аппроксимант икосаэдрической фазы Al-Cu-Fe [16–18].

Одной из таких структур, а именно карбиду бора, будут посвящены дальнейшие параграфы литературного обзора и значительная часть исследования.

1.2. Кристаллическая структура карбидов бора

Первоначальные данные о кристаллической структуре карбида бора были независимо получены Г.С. Ждановым и Н.Г. Севастьяновым в 1941 г. [62], а также Х.К. Кларком и Д.Л. Хоардом в 1943 г. [63] с помощью рентгено-дифракционного анализа. Согласно их результатам, элементарная ячейка карбида бора может быть отнесена к тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$ и параметрами решетки $a = 5.19 \text{ \AA}$, $\alpha = 66.18^\circ$. Она состоит из 12 атомов бора, формирующих икосаэдры, расположенные в вершинах ромбоэдра и цепочки из 3-х атомов углерода, проходящей вдоль оси симметрии третьего порядка (Рисунок 2). Крайние атомы цепочки ковалентно связаны с экваториальными атомами трёх разных икосаэдров, в то время как каждый икосаэдр связан с шестью другими через атомы в полярном положении. Такое расположение атомов в элементарной ячейке соответствует стехиометрии B_4C . Эта структура может быть традиционно описана в терминах гексагональной сингонии, в которой направление $[0001]$ совпадает с осью зон ромбоэдра $[111]$, как показано на Рисунке 2 [1]. В таком представлении параметры решетки $a = 5.60 \text{ \AA}$, $c = 12.12 \text{ \AA}$. Стоит отметить, что икосаэдры не являются идеальными, так как они немного вытянуты вдоль направления c .

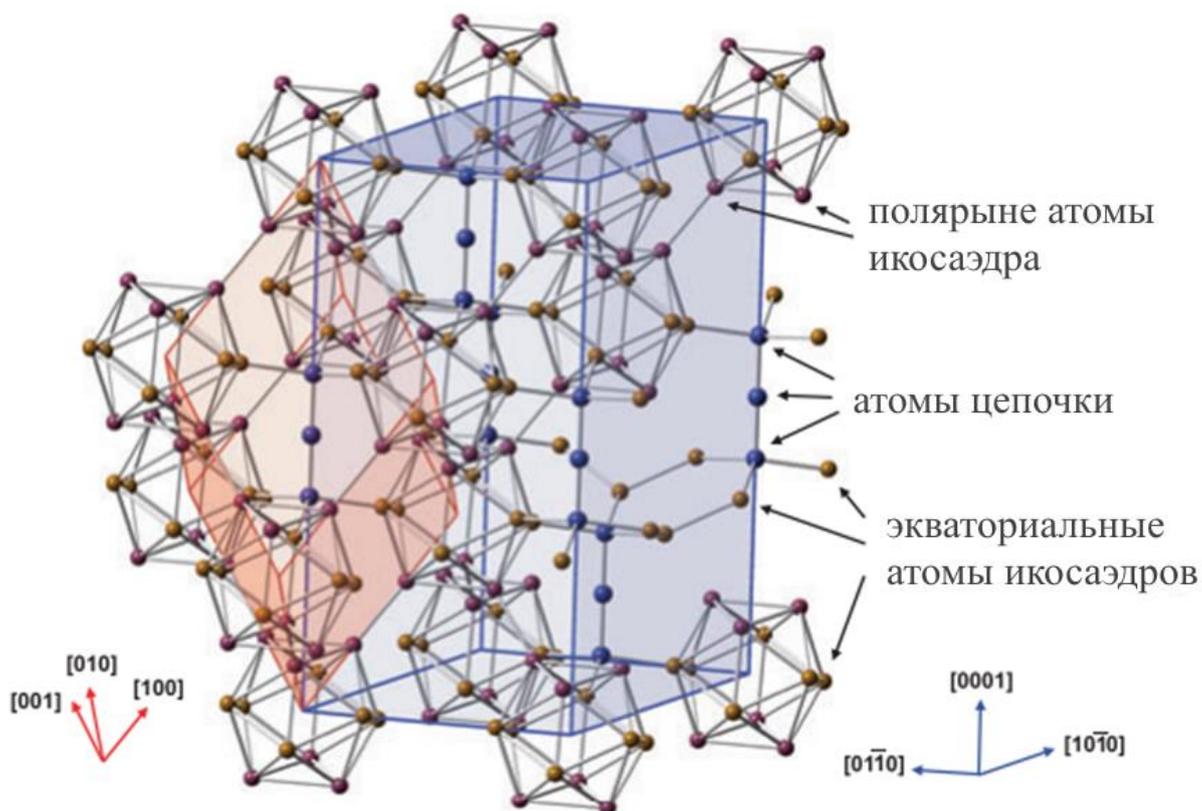


Рисунок 2. Элементарная ячейка карбида бора, описанная ромбоэдрической (красный) и гексагональной (синий) сингонией [1].

С момента расшифровки структуры B_4C прошло много лет, но в литературе до сих пор присутствуют некоторые разногласия по поводу того, какие положения в элементарной ячейке должны занимать атомы углерода. Так, например, существует ряд теоретических и экспериментальных исследований, включающих такие методы как ядерный магнитный резонанс [64,65]; моделирование, основанное на теории плотности функционала [66]; спектроскопия комбинационного рассеяния света (**КРС**) и инфракрасная спектроскопия (**ИК**) [67,68]; рентгеновская и нейтронная дифракция [69–73], которые показали, что структура B_4C оказывается наиболее стабильной в случае, когда атомы занимают следующие положения: 11 атомов бора формируют икосаэдр, с углеродом занимающим полярное положение ($B_{11}C^p$), а цепь образована двумя атомами углерода и атомом бора в центре (СВС).

Вместе с тем, в 1979 году А. Кирфел показал, что карбид бора имеет ещё одну стабильную фазу со стехиометрией $B_{13}C_2$, где цепочку, соединяющую икосаэдры

бора, составляют 2 атома углерода и один атом бора [74]. Объем такой элементарной ячейки немного увеличен по сравнению с B_4C [63], а параметры решетки составляют $a = 5.198 \text{ \AA}$, $\alpha = 65.621^\circ$ в ромбоэдрическом представлении и $a = 5.633 \text{ \AA}$, $c = 12.164 \text{ \AA}$ в гексагональном.

Основной причиной разногласий касательно структуры карбида бора является то, что бор и углерод имеют близкие электронные и ядерные сечения рассеяния, и в экспериментах по рентгеновской или нейтронной дифракции их позиции в элементарной ячейке сложно отличить друг от друга. Помимо этого, значения зарядовых чисел бора и углерода 5 и 6 соответственно. Это низкие и близкие между собой величины, что накладывает ограничения на исследования классическими методами ПЭМ/ПРЭМ. В связи с этим, неясным остается также и то, какая из двух структур B_4C или $B_{13}C_2$ является наиболее стабильной.

Вместе с тем, изучение карбида бора осложняется его гомогенностью на широком интервале концентраций углерода. Классические фазовые диаграммы, где в качестве наиболее стабильных фаз выступают $B_{13}C_2$ [75] и B_4C [76], представлены на Рисунке 3. В первом случае стабильность соединения сохраняется в интервале концентраций углерода 9-20%. Меньшим концентрациям соответствует смесь бора с углеродом, а также набор метастабильных фаз с отличающейся кристаллической решеткой. И в окрестности 0 стабильной фазой является β -бор. Для концентраций выше 24% вещество должно представлять собой смесь карбида бора с углеродом. Вторая диаграмма отличается отсутствием метастабильных фаз, а также границами интервала гомогенности, которые равны 9-24%.

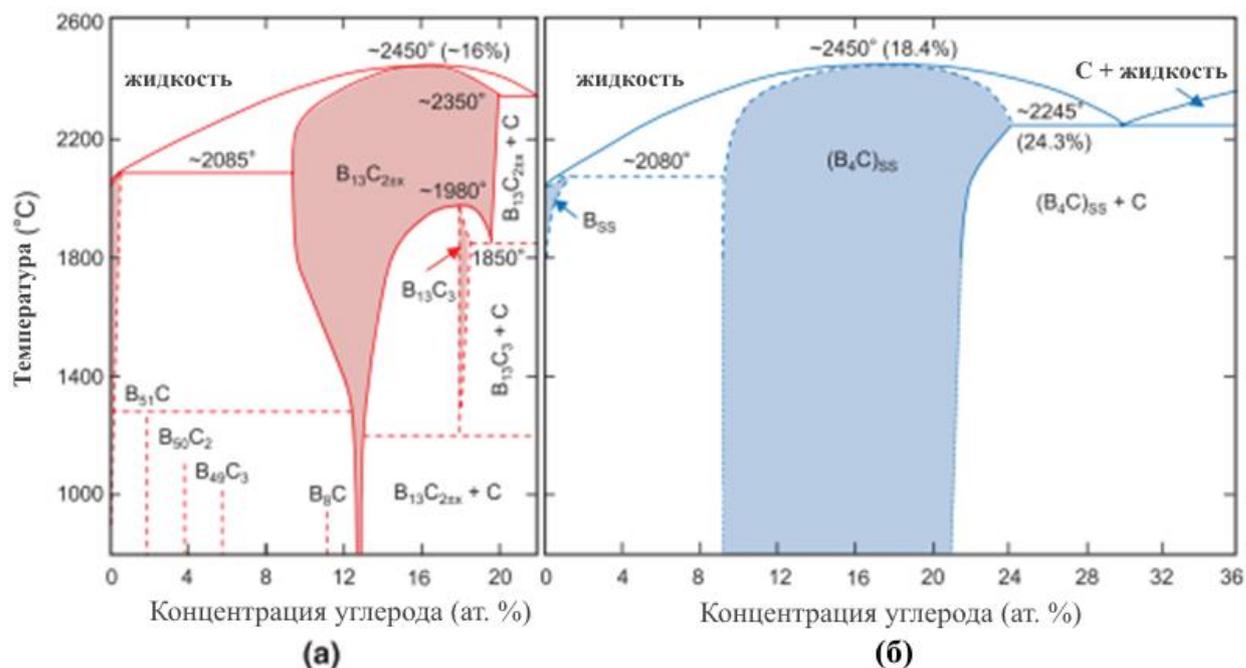


Рисунок 3. Фазовые диаграммы карбида бора [1]. а) Стабильные фазы стехиометрии $B_{13}C_2$ и несколько метастабильных фаз. б) Стабильные фазы стехиометрии B_4C .

В [77] с помощью РФА было установлено, что в связи с различием эффективных радиусов атомов бора и углерода параметры образованной ими кристаллической решетки изменяются с изменением стехиометрии (Рисунок 4а). Увеличение концентрации углерода приводит к уменьшению параметров a и c . В работах [72,78] **Ошибка! Источник ссылки не найден.** с помощью нейтронно-порошковых измерений также было показано, что увеличение количества углерода вначале влечет за собой уменьшение длины цепочки, затем её увеличение с локальным минимумом при 13-процентном содержании углерода (Рисунок 4б). Позже такие явления использовались в попытках объяснения механизмов замещения атомов при изменении химического состава.

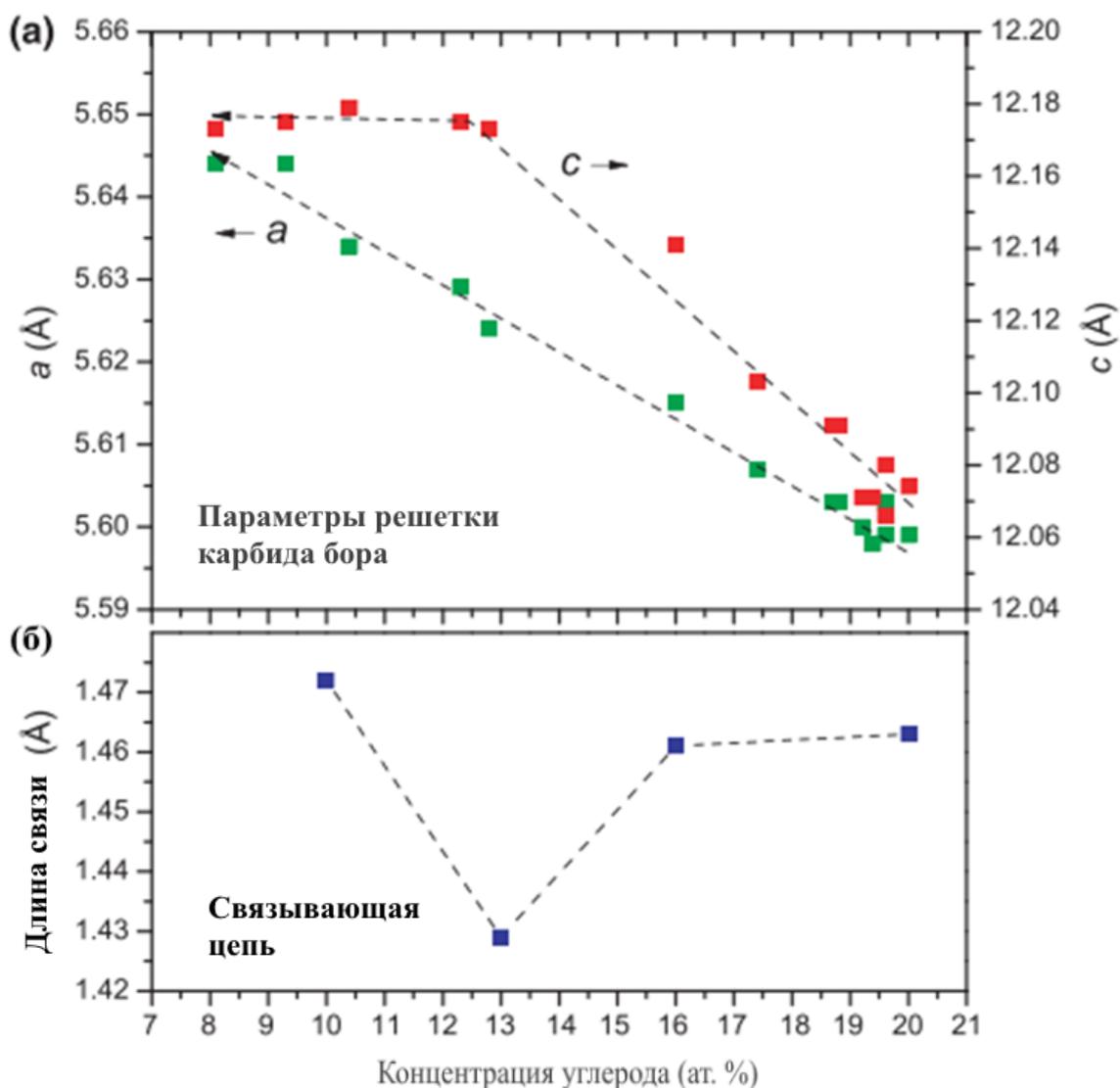


Рисунок 4. Зависимость а) параметров a и c гексагональной решетки карбида бора [77] и б) длины цепочки атомов от концентрации углерода [72,78] **Ошибка!**

Источник ссылки не найден..

Один из первых механизмов, объясняющих наблюдаемую зависимость параметров решетки от стехиометрии, был предложен в [79]. Согласно этому механизму, при уменьшении концентрации углерода, его атомы в цепочках замещаются бором до тех пор, пока все цепочки структуры не будут состоять из двух атомов бора и одного атома углерода (СВВ), что соответствует стехиометрии $B_{6.5}C$ (13.3 % углерода). Такой конфигурации соответствует наименьшая длина цепочки. Дальнейшее уменьшение количества углерода приводит к замене полярных атомов углерода атомами бора в икосаэдрах. Замена будет происходить

до тех пор, пока все икосаэдры не будут состоять из 12 атомов бора. Данному случаю соответствует стехиометрия $B_{14}C$ (6.7 % углерода).

Интересные результаты были получены при исследовании карбидов бора с низкой концентрацией углерода. К примеру, в [80] методом рентгенодифракционного анализа был изучен карбид бора с концентрацией бора 92 атм. %. Автор получил следующие результаты:

1. Параметры решетки обедненного углеродом карбида бора немного отличаются в сторону бóльшего объема от того, что наблюдалось в [63] ($a = 5.2065(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.010(1)^\circ$; $a = 5.6720(1) \text{ \AA}$, $c = 12.1428(2) \text{ \AA}$);
2. Икосаэдры менее вытянуты и более близки к идеальной форме, а их объем увеличен на 2%;
3. Помимо трёхатомной цепочки (CBC), в материале также наблюдалось наличие связей из четырех атомов бора ($B\langle\frac{B}{B}\rangle B$). Два из них занимают позиции углерода в цепочке, а два других образуют мостик перпендикулярно оси симметрии третьего порядка, вдоль одного из шести эквивалентных направлений (Рисунок 5). Более того, это направление определяется случайным образом. Эффективная длина такой связи больше чем у цепочки (CBC).

На основании этих результатов автор предложил свою модель эволюции структуры с изменением концентрации углерода. Согласно этой модели, при максимальной концентрации углерода элементарные ячейки должны состоять из икосаэдров ($B_{11}C$), (B_{12}), ($B_{10}C_2$) и цепочек (CBC). Уменьшение количества углерода приводит сперва к замене всех икосаэдров на (B_{12}), а затем цепочек (CBC) на ($B\langle\frac{B}{B}\rangle B$).

Автор также выделил три фактора, которые могут быть причиной наличия лимита на содержание бора в такой структуре: а) - стабилизация за счёт уменьшения электронной энергии системы, б) - стабилизация за счёт увеличения энтропии системы, и в) - дестабилизация, вызванная увеличением энергии деформации решетки из-за случайного замещения атомов икосаэдров и цепочек.

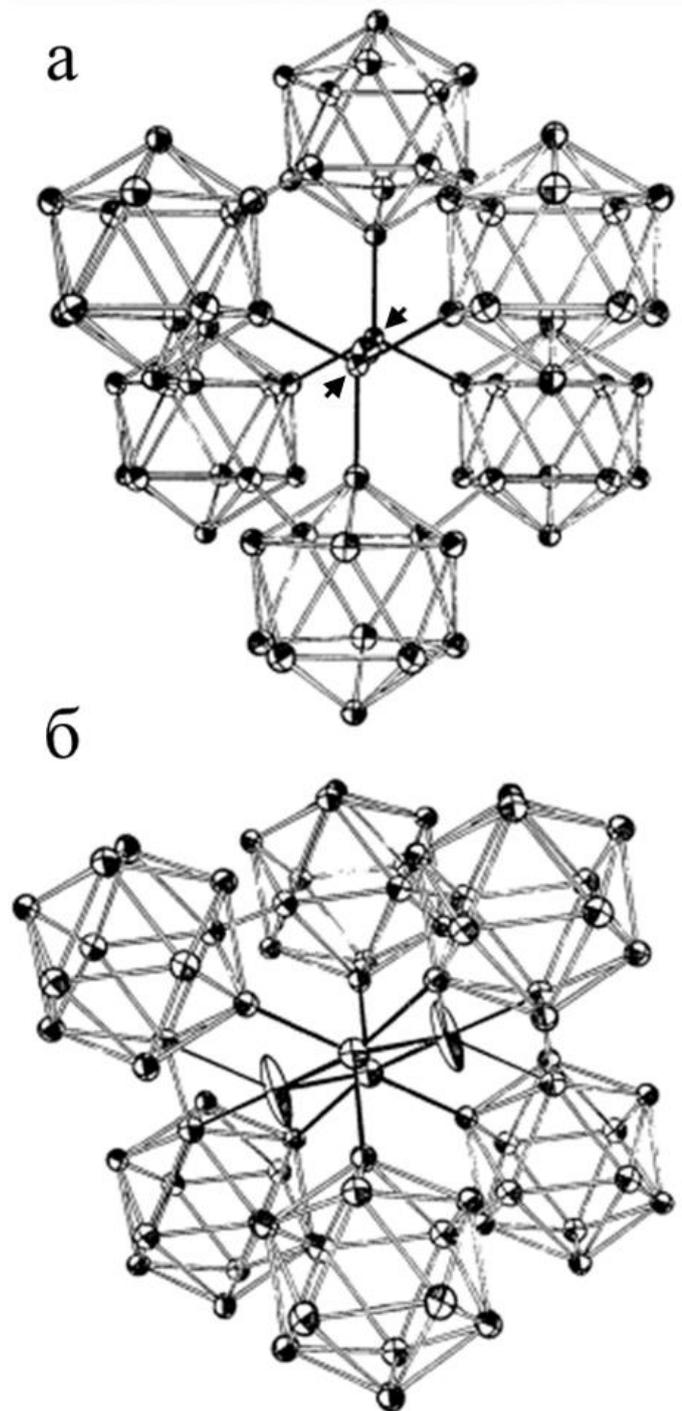


Рисунок 5. Элементарная ячейка карбида бора с цепочками а) (СВС) (атомы углерода в цепочки отмечены стрелками) и б) ($B\langle\overset{B}{B}\rangle B$) [80].

Существование цепочек ($B\langle\overset{B}{B}\rangle B$) было подтверждено методом нейтронной дифракции в [72]. Более того, авторы показали, что цепочка может содержать вакансию в центральной позиции В или формироваться из трёх атомов бора (ВВВ).

В [81] были подробно изучены карбиды бора со стехиометриями $B_{4.2}C$, $B_{5.6}C$ и $B_{7.6}C$. В качестве структуры для карбида бора с элементным составом B_4C

рассматривалась $(B_{11}C^p)(CVC)$. Спектры характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) всех образцов содержат пик, расположенный перед краем поглощения К линии бора. Этому краю соответствует энергия ~ 190 эВ. Авторы ассоциировали этот пик с ковалентной π -связью атома бора, расположенного в центре цепочки (CVC) с атомами углерода [82–85]. В интервале энергий от 193 до 205 эВ наблюдаются края поглощения, ассоциированные с набором σ -связей. Образцы $B_{4.2}C$ и $B_{5.6}C$ не показали значительного различия в количестве π -связей, свидетельствуя об изменении стехиометрии за счёт замены икосаэдров $(B_{11}C)$ на (B_{12}) . В то время как для $B_{7.6}C$ наблюдается значительное увеличение числа π -связей, что было интерпретировано как замена цепочек (CVC) на (CBV) или $(B\Box V)$, где два атома бора расположены по краям цепочки, а центральная позиция занята вакансией (обозначенной как \Box) [86]. Авторы установили, что такая последовательность находится в согласии с результатами КРС.

Теоретические расчеты электрофизических свойств на основании классических моделей структур, предложенных Ждановым/Кларком и Крифелом также не позволяют получить результаты соответствующие наблюдениям. Например, в [87] указывают на то, что вычисления предсказывают металлическую проводимость для $B_{13}C_2$. Однако в экспериментах материал проявляет полупроводниковые свойства. Авторы связали такие несоответствия с влиянием различных структурных модификаций, которые могут быть равномерно распределены по объему материала. В связи с этим было выполнено моделирование исходя из разных конфигураций структуры. Наиболее выгодной с энергетической точки зрения и описывающей электропроводимость в согласии с экспериментальными результатами оказалась модель, в которой 10% от всех цепочек (CVC) заменены связями $B < \frac{B}{V} > V$. При увеличении концентрации углерода четырехатомные связи замещаются на трехатомные цепочки до тех пор, пока все элементарные ячейки не примут вид $(B_{11}C^p)(CVC)$, что соответствует максимальной концентрации углерода 20%. Несмотря на этот, кажущийся весьма обоснованным результат, в [88] авторам удалось синтезировать абсолютно бездефектный $B_{13}C_2$, имеющий структуру $(B_{12})(CVC)$. Измерения

электропроводимости также показали полупроводниковый характер. Это означает, что данный тип проводимости не связан с дефектами и нарушениями стехиометрии, а характерен для самого материала.

Стоит также упомянуть теоретическую работу [89], где были проведены расчеты из первых принципов и CALPHAD моделирование. Модель с четырехатомной связью не была рассмотрена, однако были подробно изучены конфигурации с учетом вакансий. Авторы разделили элементарную ячейку на пять подрешеток: $B_{11}(B,C)$ (B,C,Va) (B,Va) (B,C,Va) . Первая представляет собой 11 атомов бора, содержащихся в икосаэдрах. Вторая обозначает полярное положение икосаэдра, которое может занимать как бор, так и углерод. Третья и пятая являются крайними позициями цепочки, занимаемые бором, углеродом или вакансией (Va). Четвертая – центральная позиция цепочки – может быть занята бором или вакансией. В результате расчетов и моделирования авторы получили зависимости, представленные на Рисунке 6 и Рисунке 7. Согласно Рисунку 6, в случае низких концентраций углерода полярную позицию и центр цепочки занимает бор, а на её краях может находиться как бор, так и углерод. При этом бор и углерод распределяются статистически так, что общая концентрация бора в веществе не должна превышать 8.9%. Максимуму углерода соответствует распределение, при котором полярное положение и края цепочек занимает углерод, а центральная позиция распределена между бором и вакансией. Максимально возможная концентрация углерода при этом 18.8%.

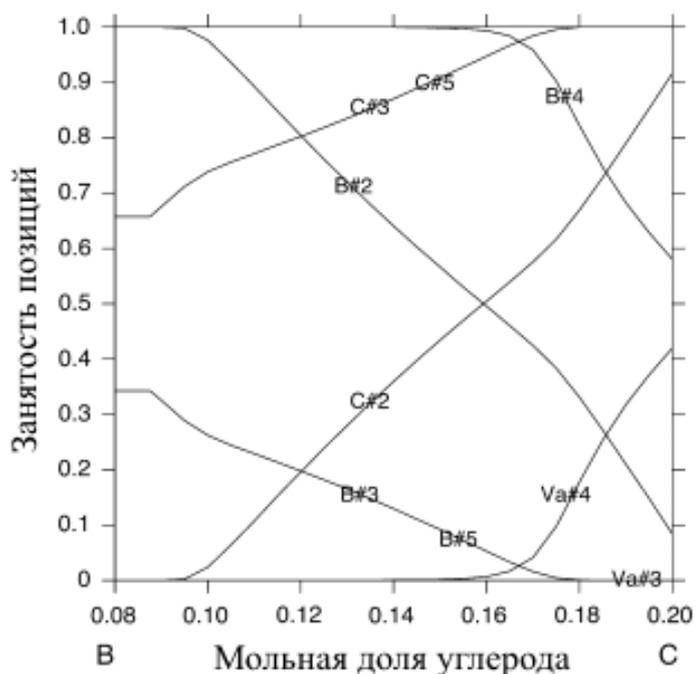


Рисунок 6. Занятость позиций подрешеток $V_{11}(B,C)$ (B,C,Va) (B,Va) (B, C, Va) в зависимости от концентрации углерода при температуре 2300 К [89]. Цифрами обозначены номера подрешеток, в которые встраиваются элементы, обозначенные буквами.

Помимо этого, авторы получили зависимость занятости центральных позиций цепочек вакансиями от температуры (Рисунок 7). На графике видно, что с увеличением температуры количество вакансий должно линейно расти. Хотя количественно эти результаты выбиваются из экспериментальных значений, полученных в [72]. Авторы связывают это с тем, что эксперимент в [72] ставился при комнатной температуре, в то время как расчет выполнен для высоких значений.

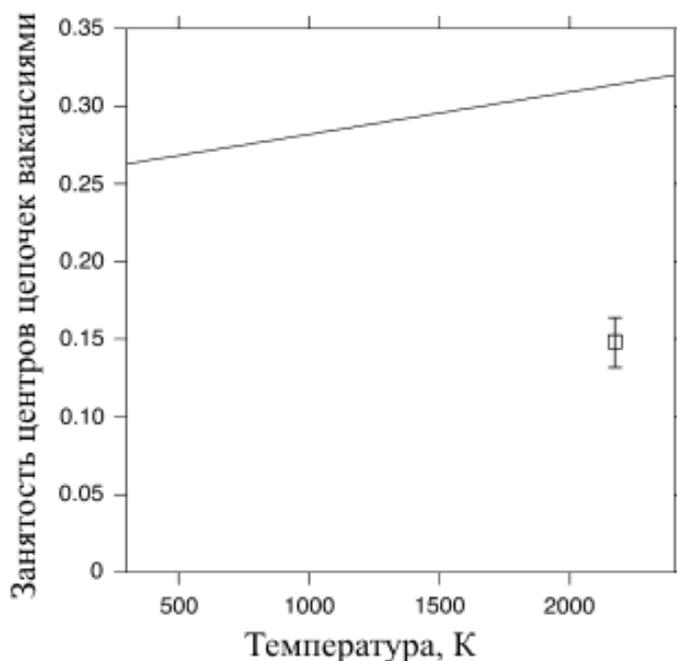


Рисунок 7. Занятость центров цепочек $B_{4+x}C$ вакансиями [89] в зависимости от температуры и сравнение с экспериментальным значением из [72].

Согласно расчётам, выполненным в [90], структурные модификации B_4C , в которых икосаэдры содержат атом углерода в полярном ($B_{11}C^p$) или экваториальном ($B_{11}C^e$) положении, а цепочка содержит атом бора в одной из трех позиций, отличаются небольшим отклонением от тригональной симметрии. Параметры a , b и c могут варьироваться от 4.985 до 5.159 Å, а углы α , β и γ от 64.80° до 67.52°.

Таким образом, несмотря на широкое всестороннее изучение, согласия среди авторов по поводу структуры карбида бора и её эволюции с изменением компонентного состава достичь не удалось. Как было показано в настоящем параграфе, даже в исследованиях, выполненных одинаковыми методами, но разными авторами, были получены различные результаты, так как они практически все имеют высокую погрешность при определении легких и близких по массе и Z атомов. Надежного метода определения структурных модификаций карбида бора и их расшифровки до сих пор нет. Непонятным остается положение углерода как в наиболее стабильном состоянии, так и при изменении химического состава, и как эти изменения влияют на свойства материала.

1.3. Определение позиций легких атомов в ПЭМ/ПРЭМ

Значения Z атомов бора и углерода равны 5 и 6, соответственно. И, несмотря на то, что ПЭМ является незаменимым методом для визуализации атомов в кристаллических материалах, а пространственное разрешение отдельных методик ПЭМ достигает субангстремных расстояний [91], классические подходы имеют ряд серьёзных трудностей при исследовании материалов, содержащие легкие элементы и определении их позиций в элементарных ячейках.

Существует несколько методов, позволяющих восстанавливать структуру с помощью электронной микроскопии, и все они реализуются в режиме ПРЭМ. В этом случае пучок электронов сжимается электромагнитными линзами до ангстремных и субангстремных размеров и сканирует объект исследования. Проходя через образец, электроны взаимодействуют с потенциалом каждого атома в колонке. Атомный потенциал зависит от Z и для удобства, их связь часто оценивают, как линейную. Суммарный атомный потенциал по всей толщине образца называется проекционным потенциалом $V(\vec{r})$. [92]. На выходе электроны рассеиваются на полный телесный угол и, в зависимости от положения детектора, возможно регистрировать различные сигналы, зависящие от проекционного потенциала. К примеру, на детекторе регистрирующем сигнал на углах, близких к проходящему зонду (светлопольный детектор) будут формироваться изображения, являющиеся комбинацией двух объектов $\sin(\varphi(\vec{r}))$ и $1 - \cos(\varphi(\vec{r}))$, где $\varphi(\vec{r})$ – фаза передаточной функции, которая может быть найдена как $\varphi(\vec{r}) = \sigma V(\vec{r})$ (σ – постоянное значение). Таким образом, эти изображения имеют нелинейную связь с проекционным потенциалом, следовательно, их контраст, хоть интуитивно и похож на кристаллическую структуру, не является прямым отображением атомных колонок. Количественный расчет позиций атомов разного сорта таким методом будет сильно осложнен [93]. Регистрация сигнала на больших углах позволяет получить изображение объекта $1 - \cos(\varphi(\vec{r}))$, что приближенно $\sim \varphi^2(\vec{r})/2$. Такие изображения получают с помощью высокоуглового кольцевого темнопольного

детектора (**ВКТД**) и, при использовании совместно с компьютерным моделированием, метод позволяет соотнести контраст изображения с позицией атомов в структуре [94–97]. Однако квадратичная зависимость способствует также и тому, что легкие атомы, к примеру, O, N, C, B и Li не регистрируются детектором на фоне тяжелых: Si, Ga, Sr, Au и т.п. Более того, регистрация легких атомов отдельно от тяжелых также является непростой задачей, так как такие атомы слабо рассеивают электроны на большие (резерфордовские) углы. Другим методом является элементное картирование с атомным разрешением с помощью СХПЭЭ [98–102]. Однако такой метод часто используют совместно с ВКТД для определения положения зонда, и в этом случае также возникают сложности с анализом легких атомов. Карта элементов с атомным разрешением может быть построена с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (**ЭРМ**) [103–107]. Из недостатков такого подхода можно выделить флуоресценцию, абсорбцию рентгеновских квантов на образце и низкую эффективность регистрации детектором рентгеновского излучения формируемого легкими атомами.

Разработанный в 2010 году много-сегментный детектор [108] позволил реализовать технику дифференциального фазового контраста (differential phase contrast – DPC) (**ДФК**), впервые предложенную для электронной микроскопии ещё в 1974 году [109]. Эта методика представляет собой аналог широко используемой методики в оптической микроскопии [110]. Схема установки для одновременной съемки в ВКТД и ДФК ПРЭМ режимах представлена на Рисунке 8. Сфокусированный на образце электронный зонд формирует в дальнем поле изображение дифракции в сходящемся пучке (**ДСП**), которое также называют Рончиграммой. На практике плоскость дальнего поля перемещается в позицию задней фокальной плоскости с помощью проекционной линзовой системы (не показана на схеме).

Когда образец отсутствует (Рисунок 8а) ДСП изображение является просто электронным пучком, ограниченным апертурой, а область засветки детектора называется светлопольным диском.

В присутствии образца (Рисунок 8б) электронный зонд рассеивается электромагнитным полем, создаваемым проекционным потенциалом $V(\vec{r})$. Для немагнитных образцов создаваемое ими электромагнитное поле приводит к фазовому сдвигу волны, проходящей через образец. Этот фазовый сдвиг, в свою очередь, изменяет распределение интенсивности ДСП изображения. Как было показано в [111,112], градиент фазового сдвига и позиция центра масс (center of mass – COM) (ЦМ) связаны линейным соотношением, строгое математическое доказательство которого приведено в [93,113]. Помимо этого, для тонких образцов, фазовый сдвиг прямо пропорционален проекционному потенциалу, и, следовательно, градиент проекционного потенциала линейно связан с позицией ЦМ. Так как напряженность электрического поля, создаваемого образцом $\vec{E}(\vec{r})$, является консервативным векторным полем, она также является градиентом проекционного потенциала $\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r})$. Таким образом, получив ДСП изображения в разных точках образца \vec{r} и определив положение центра масс на этих изображениях, мы можем построить векторное поле $\vec{I}^{\text{ЦМ}}(\vec{r})$, линейно связанное с $\vec{E}(\vec{r})$. Аналогично напряженности, это векторное поле является градиентом скалярного поля, которое называется интегрированный центр масс (integrated COM – iCOM) (иЦМ): $\vec{I}^{\text{иЦМ}}(\vec{r}) = \nabla I^{\text{иЦМ}}(\vec{r})$.

В результате, иЦМ изображение тонкого немагнитного образца является линейно связанным с его проекционным потенциалом, и эта связь в обратном пространстве описывается уравнением (1) [93]:

$$F\{I^{\text{иЦМ}}(\vec{r})\}(\vec{k}) = \frac{1}{2\pi} F\{|\psi_{\text{вх}}(\vec{r})|^2\}(\vec{k}) \cdot F\{\sigma V(\vec{r})\}(\vec{k}) \quad (1),$$

где $\psi_{\text{вх}}(\vec{r})$ – волновая функция электронов входящих в образец; $\sigma = 2\pi me\lambda/h^2$ – постоянная содержащая массу и заряд электрона m , e ; длину волны электронов λ и постоянную Планка h .

Для получения ЦМ и иЦМ изображений необходимо использовать позиционно-чувствительный детектор, аналогичный используемому в оптической микроскопии. Такой детектор позволяет определить две компоненты ЦМ и построить векторное поле. Другой способ – использовать пиксельный детектор, для

которого точность определения ЦМ зависит от количества пикселей. К сожалению, современные пиксельные камеры не обладают достаточной скоростью работы для реализации такой технологии.

В [113] было продемонстрировано, что ДФК и иДФК ПРЭМ изображения, полученные с помощью четырехсекторного детектора, являются хорошим приближением ЦМ и иЦМ, для которых приближенно справедлива линейная связь с проекционным потенциалом (1). С помощью четырехсекторного детектора строится векторное поле:

$$\overline{I^{ДФК}}(\vec{r}) = I^{ДФКx}(\vec{r})\vec{e}_x + I^{ДФКу}(\vec{r})\vec{e}_y \quad (2),$$

где $I^{ДФКx}(\vec{r})$ и $I^{ДФКу}(\vec{r})$ рассчитываются согласно уравнениям (3):

$$\begin{aligned} I^{ДФКx}(\vec{r}) &= \frac{\pi k_{\text{сп}}}{2\sqrt{2}} (I^{Q_0}(\vec{r}) - I^{Q_2}(\vec{r})) \\ I^{ДФКу}(\vec{r}) &= \frac{\pi k_{\text{сп}}}{2\sqrt{2}} (I^{Q_1}(\vec{r}) - I^{Q_3}(\vec{r})) \end{aligned} \quad (3),$$

$k_{\text{сп}}$ – радиус светлопольного диска в обратном пространстве, а $I^{Q_{0,1,2,3}}$ – сигнал собранный с секторов детектора $Q_{0,1,2,3}$. Интегрируя выражение (2) в пространстве Фурье, мы легко можем получить иДФК изображение (4):

$$F\{I^{иДФК}(\vec{r})\}(\vec{k}) = \frac{\vec{k} \cdot F\{\overline{I^{ДФК}}(\vec{r})\}(\vec{k})}{2\pi i k^2} \quad (4)$$

Стоит ещё раз отметить: иДФК ПРЭМ изображения являются приближением иЦМ и для них справедливо выражение (1), что означает, они могут рассматриваться как прямые отображения проекционного потенциала образца. Формируемый контраст при этом пропорционален атомному номеру Z . Вместе с тем, такая методика имеет лучшее по сравнению с ВКТД ПРЭМ соотношение сигнал/шум. Во-первых, из-за того, что больше электронов участвует в формировании изображений. Во-вторых, что не менее важно, в процессе интегрирования векторного поля $\overline{I^{ДФК}}(\vec{r})$ только консервативная его часть, а именно напряженность электрического поля образца формирует $I^{иДФК}(\vec{r})$ изображение. В то время как шум, в большинстве своем, является неконсервативным и подавляется в процессе интегрирования.

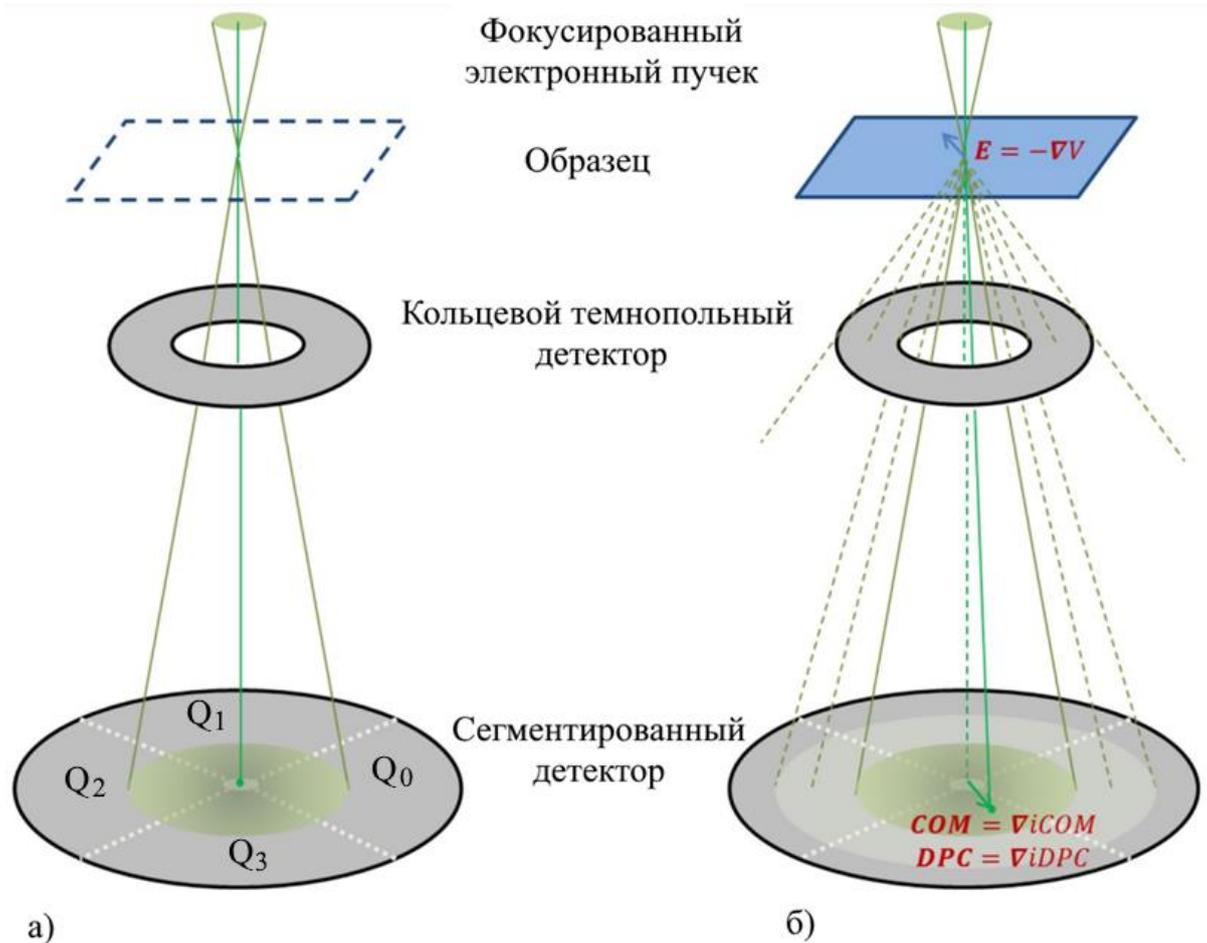


Рисунок 8. Схема ПРЭМ для формирования ДФК (иДФК) и ВКТД изображений. а) Электронный зонд сфокусирован без образца и б) на образце [114].

Благодаря Z-зависимости иДФК (вместо Z^2 , как для ВКТД), метод позволяет визуализировать легкие элементы одновременно с тяжелыми. Методика уже зарекомендовала себя для структур GaN, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ и $SrTiO_3$ позволив наблюдать каждый атом перечисленных кристаллов [93,114]. Изображения иДФК также чувствительны к изменению толщины и в [93] показано, что метод позволяет однозначно различить 1, 2 и 3 слоя графена, наблюдаемого перпендикулярно к его плоскостям. Помимо этого, высокое соотношение сигнал/шум позволяет получать хорошие изображения образцов, деградирующих под электронным пучком, за счет снижения дозы облучения электронами. В качестве примеров в [93] приведены изображения цеолита и D3 вируса.

Таким образом, иДФК может оказаться перспективным методом для визуализации атомов карбида бора и позволит различать позиции бора и углерода.

1.4. Дефекты карбида бора

В работе [8] поликристаллический карбид бора, полученный плавлением природного бора (19.61% ^{10}B) в аргонодуговой печи с расходуемым углеродным электродом, был исследован в ПЭМ. В материале наблюдалась высокая пористость. При этом поры имели огранку параллельно плоскостям $\{100\}$ ромбоэдрической кристаллической решетки. Авторы связали их наличие с пузырьками аргона, которые образуются во время дуговой плавки, а местами их зарождения, предположительно, являлись дислокационные узлы.

Для анализа векторов Бюргерса возможных дислокаций структур часто используют представления в виде плотных шариковых упаковок (ПШУ). Существует четыре правила согласно которым, кристалл может быть представлен в модели ПШУ:

1. Наличие в кристаллической структуре параллельных, равноотстоящих одна от другой атомных плоскостей, составленных из атомов одного сорта;
2. Наличие для атомов этого сорта координационного числа (**КЧ**), равного 12 (это число считается только для атомов того же сорта);
3. Наличие осей симметрии третьего порядка, либо винтовых осей шестого порядка 6_3 , а также зеркальных плоскостей симметрии, которые ориентированы перпендикулярно слоям предполагаемой ПШУ.
4. Атомы образующие решетку Браве должны занимать 74.05% объема кристалла. При таком заполнении они плотно касаются друг друга.

Однако в некоторых задачах приближение ПШУ может быть использовано, даже если эти условия выполняются не полностью. Так, например, в работе [8]

плоскости $\{100\}$ (в ромбоэдрическом представлении элементарной ячейки) карбида бора, образованные икосаэдрами бора, рассматривали подобно тому, как рассматривают ПШУ с последовательностью слоёв ...АВСА... для описания частичных дислокаций Шокли (Рисунок 9). Согласно этой модели, в плоскости (001) могут лежать дислокации с тремя возможными векторами Бюргерса \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ и частичные дислокации с векторами $\mathbf{b}_c = \frac{2}{5} \langle \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \rangle$ и $\mathbf{b}'_c = \frac{1}{5} \langle 3\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2 \rangle$. На практике, авторы наблюдали полные дислокации с векторами $\mathbf{b} = \mathbf{a}[010]$ и частичные с $\mathbf{b}_c = \frac{2}{5} [110]$, тем самым подтверждая рассуждения сделанные на основании модели ПШУ. В работе было отмечено, что полные дислокации с вектором $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ наблюдаются только в тройных дислокационных узлах и, вероятно, являются следствием взаимодействия дислокаций с векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 .

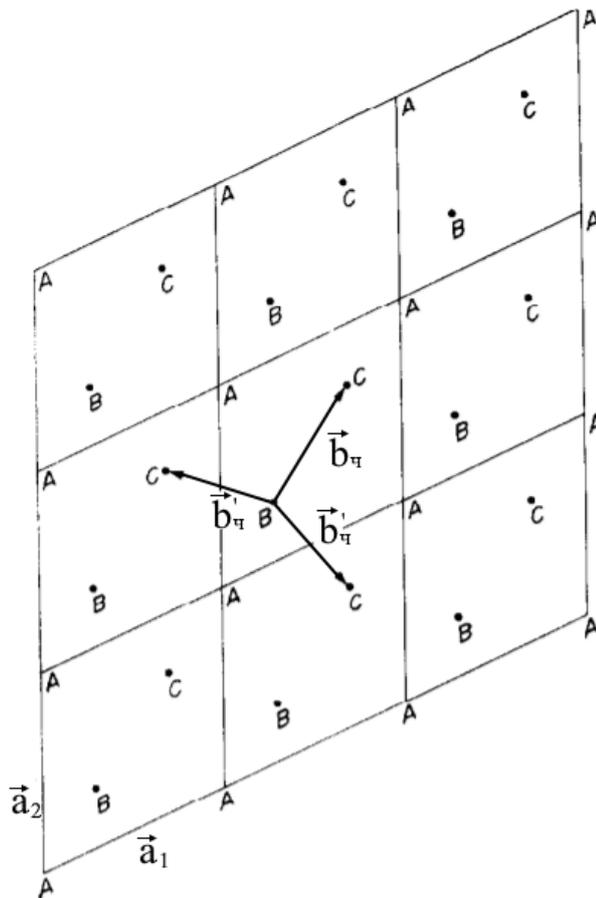


Рисунок 9. ...АВСА... укладка ромбических слоев из икосаэдров B_{12} . Вектора Бюргерса частичных дислокаций $\mathbf{b}_c \sim \frac{2}{5} \langle \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \rangle$ и $\mathbf{b}'_c \sim \frac{1}{5} \langle 3\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2 \rangle$ [8].

При прохождении частичной дислокации Шокли через плоскость $\{100\}$ образуется тонкая пластина триклинного кристалла, которая геометрически идентична паре последовательных двойников. Укладка ПШУ на таком участке имеет вид ...АВСАСАВС... , где пластина ...САСА... является триклинной (или двумя двойниками с границами А-С и С-А). Такой дефект также можно классифицировать как плоский дефект упаковки (ПДУ) вычитания.

Используя формулу, предложенную Хиршем [115] (5), авторы оценили энергию ПДУ γ :

$$\gamma = \frac{0.3Gb^2}{W} \quad (5),$$

где G – модуль сдвига (бралось стандартное значение для карбида бора 10^{11} Н/м²), b – модуль вектора Бюргера частичной дислокации и W – радиус кривизны растянутого дислокационного узла. Было получено значение $\gamma = 76$ мДж/м².

ПДУ не наблюдались вдоль плоскостей $\{111\}$, несмотря на то, что укладка этих плоскостей также имеет вид ...АВСА... . Для расщепления дислокаций, лежащих в этой плоскости, необходим разрыв трёхатомных цепочек (ССС). Такой разрыв не обязателен для частичных дислокаций в плоскостях $\{100\}$, так как он может быть компенсирован за счет их вращения. Хотя скольжение этих дислокаций всё же требует разрыв, и, если этот процесс осложнен, то пластические деформации скольжением будут запрещены.

Двойники с границей двойникования параллельной плоскостям $\{100\}$ также наблюдались в работе. Присутствие на их границах дислокационного контраста свидетельствует о механизме их формирования связанным с частичными дислокациями.

Схематичное изображение равновесной формы тройных расщепленных дислокационных узлов, образованных дислокациями с векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, было представлено в [116] (Рисунок 10). Стоит упомянуть, что эта форма справедлива только для изотропных материалов и должна быть пересчитана с учетом анизотропности карбида бора. К сожалению, получение упругих

составляющих, необходимых для анизотропного расчета, является сложной задачей из-за ограничений по синтезу крупных монокристаллов карбида бора.

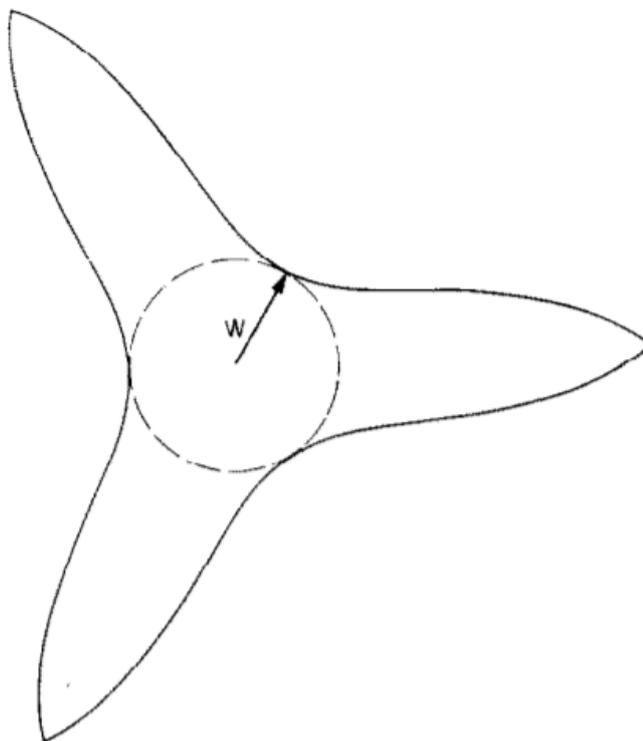


Рисунок 10. Равновесная форма расщепленного тройного дислокационного узла для изотропной структуры [116].

Помимо такой конфигурации, также возможен узел, образованный взаимодействием полных и частичных дислокаций и содержащий дислокацию, лежащую параллельно плоскостям $\{111\}$. Для объяснения этих узлов используют тетраэдр Томсона (Рисунок 11). На Рисунке 11, равносторонний треугольник ABC представляет собой плоскость (111). Плоскости (100), (010) и (001) соответствуют треугольникам ABD (плоскость γ), BCD (плоскость α) и ACD (плоскость β). Полные дислокации с векторами Бюргерса \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 на тетраэдре являются сторонами AD, BD и CD, в то время как, вектора $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3$ и $\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3$ соответствуют сторонам AB, AC и BC. Полные дислокации расщепляются на частичные согласно реакциям $AD = A\gamma + \gamma D$, $BD = B\alpha + \alpha D$, $CD = C\beta + \beta D$ и т.п.

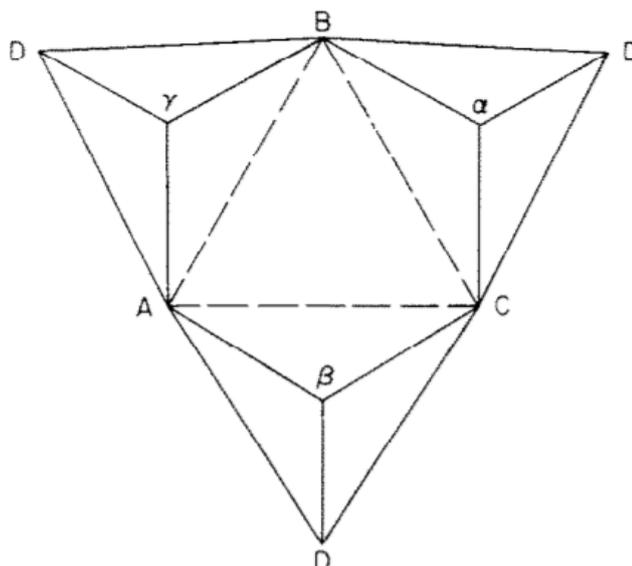


Рисунок 11. Схематичное изображение векторов Бюргера на тетраэдре Томпсона. Треугольник ABC соответствует плоскости (111); ABD, BCD и ACD плоскостям (100), (010) и (001) [116].

Пусть взаимодействие двух дислокаций AD и DC (плоскость β) ведет к образованию дислокации CA. Эта дислокация будет лежать в плоскости (111). Расщепление AD и DC приводит к формированию частичных дислокаций $A\beta + \beta D$ и $D\beta + \beta C$ и в зависимости от их расположения, может быть образован узел, показанный на Рисунке 12а. Взаимодействие двух соседних дислокационных узлов может привести к формированию расщепленного дислокационного узла, показанного на Рисунке 12б. Область расщепления будет являться ПДУ, лежащим в плоскости β . Такие узлы наблюдались в [116]. Авторы рассчитали энергию ПДУ по расстоянию расщепления V , и полученный результат оказался близким к 75 мДж/м^2 .

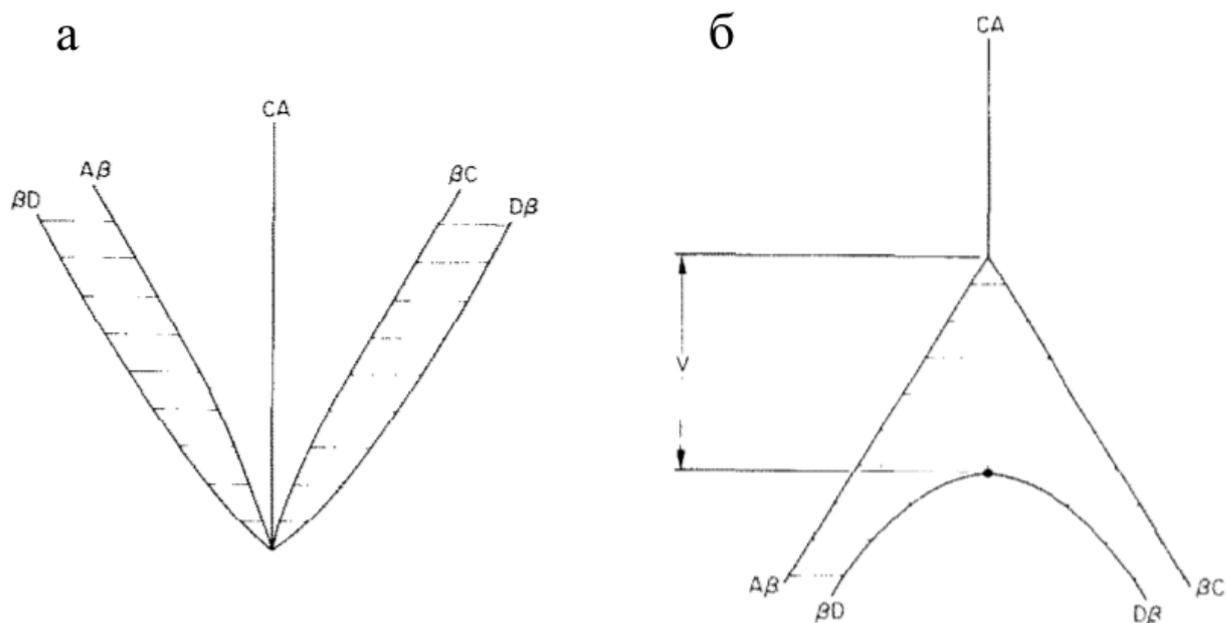


Рисунок 12. а) Один из этапов формирования тройного дислокационного узла; б) тройной дислокационный узел образованный взаимодействием двух соседних узлов [116].

В работе [117], где авторы изучали высокотемпературную пластичность карбида бора, была также рассчитана энергия ПДУ по изображениям ПЭМ, и получено значение 81 мДж/м^2 . Помимо этого, предложена математическая модель, описывающая высокотемпературные пластические деформации карбида бора. Согласно этой модели и подтверждающим её экспериментальным результатам высокотемпературные пластические деформации ведут к увеличению числа как дислокаций, так и двойников. Двойники являются барьерами для всех типов дислокаций, но могут быть преодолены винтовыми за счёт поперечного скольжения.

Для этой модели в [117] использовалось соотношение (6) [118], которое позволяет оценить изменение плотности двойников с изменением температуры. Значение α – величина позволяющая дать количественную характеристику концентрации двойников. Она является отношением расстояния между соседними границами двойникования – t к размеру кристаллического зерна – d ($\alpha = t/d$).

$$\alpha = 1 - \frac{T}{T_m} \quad (6),$$

где T_m – постоянный множитель. Первое что стоит учитывать, α не является функцией размера зерна, так как d – множитель нормализации. Второе, α зависит от напряжений, увеличение которых влечет за собой уменьшение α (уменьшение расстояний между соседними границами двойникования). Поэтому, соотношение (6) справедливо только в случае, когда напряжения частично компенсированы и не вносят значительного вклада в α . Легко заметить, что в такой ситуации увеличение температуры должно приводить к увеличению плотности двойников.

Влияние температуры синтеза на количество двойников и ПДУ было изучено в [119]. Серию образцов B_4C получали из элементарных порошков С и В в соотношении 1 к 4 методом искрового плазменного синтеза. Давление не менялось от образца к образцу и составляло 70 МПа, а температура синтеза на первом этапе эксперимента варьировалась в интервале от 1000 °С до 2100 °С. На втором этапе образцы получали при фиксированной температуре 1300° С и затем отжигали при разных температурах от 1300 °С до 2100 °С. Первой особенностью отмеченной авторами было увеличение плотности материала с увеличением температуры синтеза (Рисунок 13).

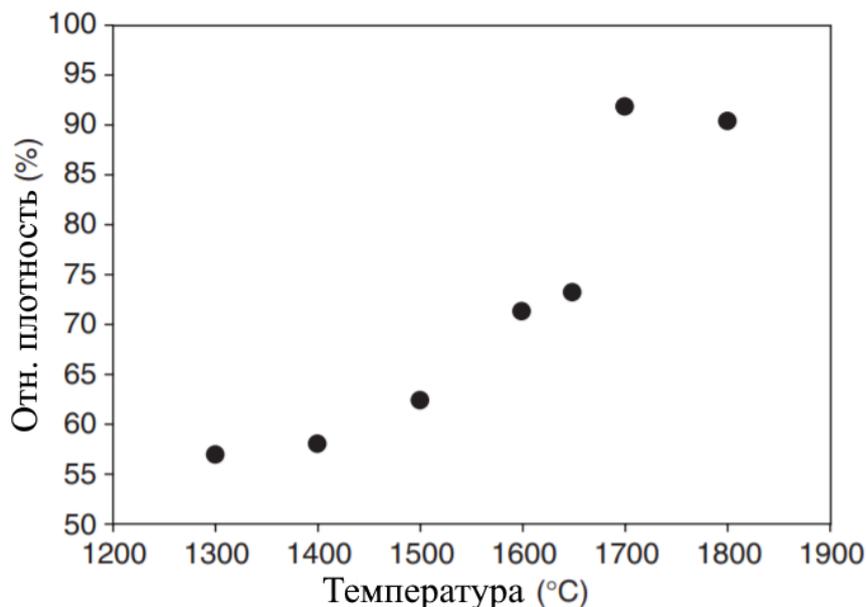


Рисунок 13. Зависимость плотности карбида бора от температуры синтеза [119].

Полученные образцы исследовались методом РФА и ПЭМ. Спектры для образцов, синтезированных при разных температурах, представлены на Рисунке

14. На кривых от образцов, полученных при температурах ниже 1200 °С, в районе 20 °С наблюдаются дополнительные рефлекссы, которые могут быть отнесены к β -бору. Это свидетельствует о том, что процесс образования карбида бора начинается при температурах около 1000 °С градусов и ниже, и заканчивается при температуре 1200 °С. На спектре от образца, полученного при 1200 °С наблюдаются два гало в районе 23 °С и 36 °С. Два пика в окрестности 23 °С сливаются в один, а на 20 °С и 32° отсутствуют пики, которые наблюдаются на кривых полученных от образцов, синтезированных при больших температурах. Помимо этого, детальный анализ спектров показал, что увеличение температуры синтеза сопровождается уменьшением полуширин пиков. Для образцов после отжига получены аналогичные результаты. В связи с этим, авторы предположили, что высокотемпературный синтез эквивалентен синтезу при низкой температуре с последующим отжигом.

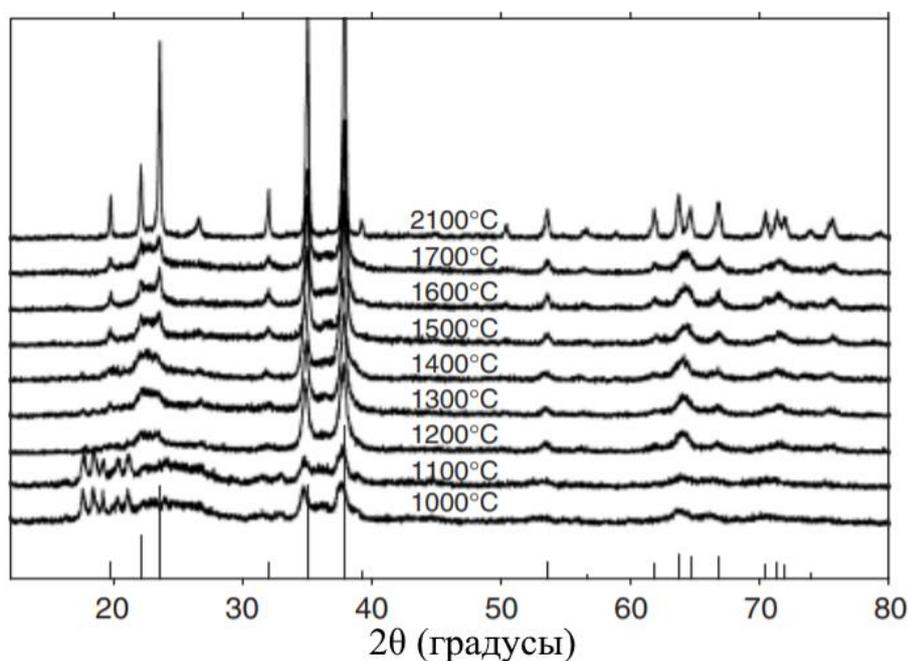


Рисунок 14. Спектры РФА, полученные от образцов, синтезированных в диапазоне температур 1000 °С – 2100 °С [119].

Особенности, наблюдаемые на низкотемпературных кривых, авторы связали с дефектностью образцов, полученных при таких условиях, а именно, – с наличием большого количества ПДУ и двойников. Это подтверждается наблюдениями в ПЭМ и моделированием спектров РФА от образцов с дефектами данного типа.

Авторы считают, что упорядочение, сопровождающиеся увеличением плотности материала, при повышении температуры синтеза являются следствием увеличения скорости массопереноса для снижения внутренней энергии.

В [81], как упоминалось выше, исследовались керамики карбидов бора с химическими составами $B_{4.2}C$, $B_{5.6}C$ и $B_{7.6}C$. Методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) наблюдалась высокая концентрация двойников у образца $B_{7.6}C$, в то время как $B_{4.2}C$ и $B_{5.6}C$ почти не содержали подобных дефектов. Образец с низким содержанием бора – $B_{4.2}C$ – проявлял более высокую пористость. Авторы предположили, что во время спекания керамик $B_{5.6}C$ и $B_{7.6}C$ дополнительный бор взаимодействует со свободным углеродом, оставшимся после синтеза, и формирует карбид бора, заполняющий поры. Более того, было отмечено, что увеличение концентрации бора может улучшать объемную диффузию и, тем самым, оказывать положительное влияние на уплотнение материала. ПЭМ подтвердил низкую концентрацию двойников в керамиках $B_{4.2}C$ и $B_{5.6}C$, но, с другой стороны, показал высокую концентрацию ПДУ в образце $B_{5.6}C$, которые не могут быть обнаружены с помощью ДОРЭ. Увеличенная концентрация двойников у $B_{7.6}C$ подтвердилась в ПЭМ. Помимо двойников первого порядка в работе с помощью ПЭМ высокого разрешения (ВРПЭМ) наблюдались границы двойникования второго порядка (Рисунок 15). Домены 2 и 4 могут быть получены отражением 1-го через две разные плоскости $\{100\}$. Домен 3 зеркален как второму, так и четвертому, а 1-й и 3-й не являются зеркальными проекциями друг друга и образуют границу двойникования второго порядка. Авторы предполагают, что такая граница содержит большое число дислокаций несоответствия.

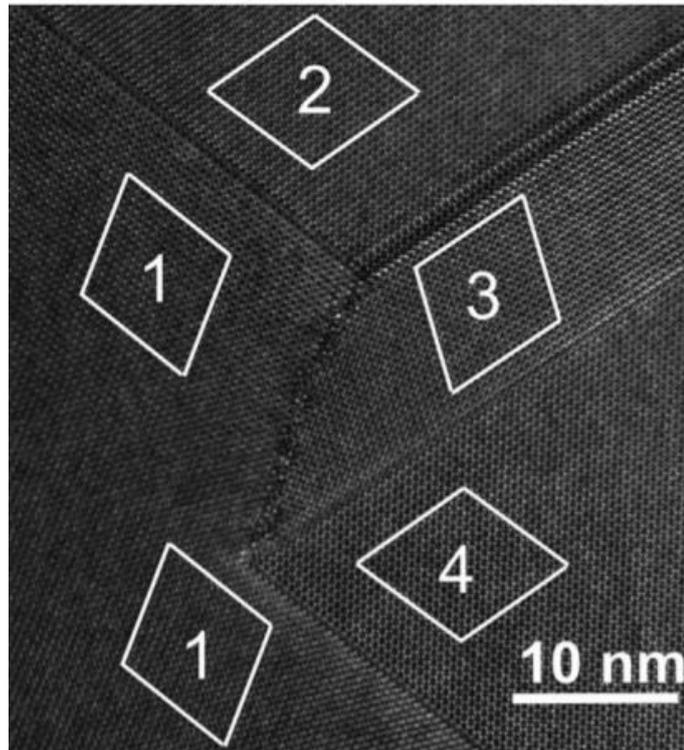


Рисунок 15. ВРПЭМ изображение многократного двойникования $B_{7.6}C$ с границей второго порядка между доменами 1 и 3 [81].

Помимо двойников и ПДУ в работе наблюдались расщепленные дислокации. И, хоть авторы и не дают численных значений, они отмечают, что расстояния расщепления у образцов $B_{5.6}C$ и $B_{7.6}C$ значительно больше, чем у $B_{4.2}C$, что подразумевает гораздо меньшие значения энергий ПДУ согласно формуле (5).

Влияние концентрации бора на дефекты в карбидах бора было также проанализировано в [120]. Авторы синтезировали серию керамических образцов со стехиометриями $B_{4.6}C$, $B_{6.5}C$, $B_{7.8}C$ и $B_{10.2}C$. Результаты РЭМ показали наличие пор с наивысшей концентрацией в образцах $B_{4.6}C$, что было интерпретировано как недостаток бора для плотного спекания керамики. Метод ДОРЭ свидетельствовал об увеличении количества видимых двойников с увеличением концентрации бора. Согласно результатам РФА для образцов $B_{4.6}C$, $B_{6.5}C$ и $B_{7.8}C$ параметры элементарной ячейки a и c (в гексагональном представлении) увеличиваются с увеличением концентрации бора, что согласуется с [77]. Хотя $B_{10.2}C$ выбивается из общей тенденции, так как имеет наименьший параметр a . Авторы полагают, что в этой структуре формируются цепочки $B < \frac{B}{B} > B$. Просвечивающая электронная микроскопия показала наличие кристаллических загрязнений включённых в

матрицу карбидов бора. ЭРМ продемонстрировал, что включения содержат атомы Mg, Ca и O. Такие домены были обнаружены во всех исследуемых в работе керамиках. Увеличение концентрации двойников с увеличением соотношения В/С было подтверждено наблюдениями в ПЭМ. Детальный анализ этих дефектов в ВРПЭМ показал, что они могут быть разделены на два типа. Первый – симметричные двойники с углом двойникования $72.8 \pm 0.2^\circ$ (Рисунок 16а). Второй – ассиметричные, с углами $72.8 \pm 0.2^\circ$ и $74.1 \pm 0.2^\circ$ (Рисунок 16б).

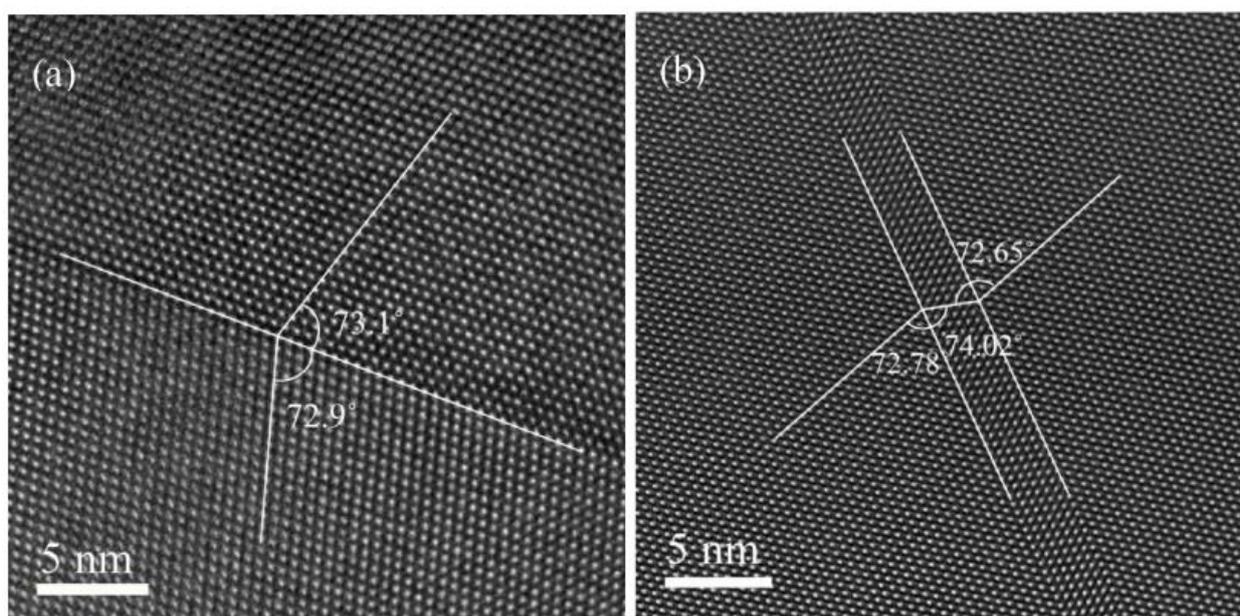


Рисунок 16. ВРПЭМ изображения дефектов двойникования в карбиде бора [120].

- а) Одиночный двойник с симметричными углами двойникования. б) Два последовательных ассиметричных двойника.

Загрязнения могут являться причиной образования двойников во время спекания керамик, так как их коэффициент теплового расширения отличается от коэффициента общей матрицы. Расширение с разной скоростью создает напряжения, которые релаксируют за счёт двойникования. Это подтверждается тем, что в окрестностях включений обнаружена высокая плотность ПДУ и двойников. Однако такая модель дефектообразования не объясняет зависимость от концентрации бора. Авторы связывают эту особенность с уменьшением структурной симметричности, которая может возникать из-за изменения параметров решетки с увеличением концентрации бора. Наличие ассиметричных двойников косвенно подтверждает это предположение.

Изображения ассиметричных двойников в ВКТД и светлопольные изображения в режиме ПРЭМ были получены в [121] на ПЭМ, оборудованном корректорами сферической и хроматической аберрации (Рисунок 17). Корректоры позволяют получить изображения, на которых хорошо просматриваются отдельные икосаэдры из атомов бора. На светлопольном изображении не менее отчетливо виден контраст, создаваемый трехатомными мостиками соединяющими икосаэдры (Рисунок 17а). ВКТД демонстрирует сильную зашумленность по сравнению со светлопольным изображением из-за детектора, регистрирующего сигнал на больших углах и слабого рассеяния электронов легкими атомами на такие углы. Отдельные атомы различить на этом изображении практически невозможно. В работе было отмечено, что ассиметричные двойники наблюдаются чаще, чем симметричные.

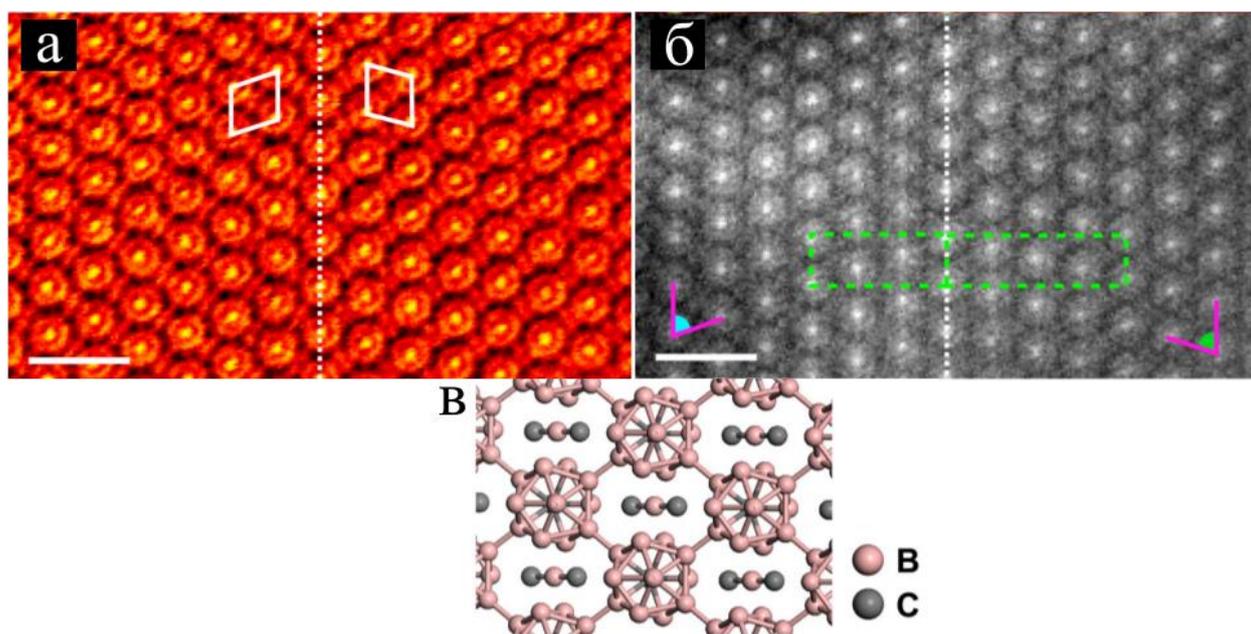


Рисунок 17. а) Светлопольное и б) ВКТД изображения ассиметричного двойника карбида бора, полученные в режиме ПРЭМ на ПЭМ, оборудованном корректорами сферической и хроматической аберрации. в) Модель $B_{13}C_2$ вдоль направления $[100]$ $[121]$.

Авторы предположили, что причиной формирования ассиметричных двойников является отклонение от тригональной сингонии и различие параметров α , β и γ как упоминается в [90]. Тогда для формирования границы ассиметричного двойника ось зоны $[010]$ одного домена должна совпадать с осью $[001]$ другого. К

сожалению, как было отмечено авторами, такая модель не объясняет почему ассиметричных двойников больше чем симметричных.

В [122] были исследованы карбиды бора со стехиометрией B_4C и $B_{13}C_2$. В образце B_4C наблюдались как симметричные (70 %), так и ассиметричные (30 %) двойники, в то время как в $B_{13}C_2$ только симметричные. На основании этих результатов и расчета из первых принципов авторы предложили модель, согласно которой асимметрия вызвана тем, что один из двух двойниковых зерен имеет структуру с углеродом, занимающим полярное положение в икосаэдрах $(B_{11}C^p)(CBC)$, а другой – с углеродом, занимающим экваториальное положение $(B_{11}C^e)(CBC)$. Такие структуры имеют разные углы α , и за счёт этого проявляется несимметричность. В то время как богатая бором фаза $B_{13}C_2$ не содержит атомов углерода в икосаэдрах, и поэтому все наблюдаемые в этой фазе двойники симметричные. С учетом такой модели были сформулированы два правила для структур в которых могут наблюдаться ассиметричные двойники. Первое – элементарная ячейка должна состоять из сложных структурных элементов, а не быть образованной из отдельных атомов. И второе – эти структурные элементы должны быть полярные. Тогда небольшие изменения в стехиометрии или позициях атомов приведут к разделению фаз с образованием между ними ассиметричной двойниковой границы. Также авторы считают, что наличие таких дефектов может повлиять на механические, электрические и магнитные свойства карбида бора [3,123–126].

1.5. Псевдо-пятерная симметрия карбидов бора

Форма кристалла, зачастую, определяется симметрией его кристаллической структуры. К примеру, в [127–129] авторы наблюдали квазикристаллы в форме пентогональных додекаэдров и РШ. Однако стоит учитывать, что рост кристалла – это сложный процесс, который зависит от множества внешних и внутренних

параметров. Как было показано в [130], циклическое пятикратное двойникование меди с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой по плоскостям {111} может приводить к формированию пентогональных участков плоского поликристаллического образца. Похожее явление наблюдалось в Ni [131], Ge [132–134], Au [135] и многих других кубических наночастицах [136] и получило название – псевдо-пятерная симметрия.

Впервые, предположение о том, что икосаэдрическая (или декаэдрическая) форма частиц с кубической решеткой при малых размерах является наиболее стабильной было выдвинуто и обосновано Ино [137]. Такая форма достигается за счет многократного циклического двойникования через плоскости {111}, угол между которыми 70.5° . При этом возникает угловое несоответствие 7.5° , которое не должно позволять частицам смыкаться. Ино считал, что на практике такие частицы все же смыкаются благодаря равномерным упругим деформациям по всему объему частицы. В дальнейшем, модель Ино была усовершенствована заменой равномерных упругих напряжений дисклинациями [138,139] и модификацией с учетом наличия дисклинаций поверхностной энергии частиц. Расчеты выполненные как в рамках модели Ино так и с учетом дальнейших модификаций показывают, что при малых размерах формирование частиц в форме икосаэдров (или декаэдров) за счет многократного циклического двойникования с учетом равномерных упругих напряжений либо дисклинаций является энергетически более выгодным, чем образование бездефектных частиц в форме тетраэдра (в случае огранки плоскостями {111}). Так как модифицированная модель Ино отличается лишь количественными характеристиками, для качественного понимания процесса достаточно рассмотреть классическую модель. Согласно [137,140] форма частицы определяется минимумом свободной энергии. Полная свободная энергия частицы без двойникования U_n и с множественным двойникованием $U_{мд}$ могут быть найдены с помощью следующих соотношений:

$$U_n = -U_k + U_\pi - U_a \quad (7)$$

$$U_{мд} = -U_k + U_\pi - U_a + U_d + U_\Gamma \quad (8),$$

где U_k , U_n и U_a – энергия когезии, поверхностная энергия и энергия адгезии к подложке, соответственно, а U_d и U_r – энергия равномерных упругих деформаций и границ двойникования. Для анализа стабильности частиц с множественным двойникованием необходимо рассчитать разницу свободной энергии частицы с двойникованием и без $\Delta U = U_{\text{мд}} - U_n$ с учетом того, что эти частицы имеют одинаковое количество атомов, а значит и равный объем.

Разные кристаллографические плоскости имеют различные значения удельной поверхностной энергии γ . Как правило, в ГЦК структурах $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110} < \dots$ и т.д. Поэтому в качестве бездефектной частицы авторы рассматривают тетраэдр, ограниченный плоскостями $\{111\}$ (Рисунок 18а), двойникование которого может привести к формированию частиц в форме икосаэдров (Рисунок 18б) и декаэдров (Рисунок 18в). Вместе с тем, стоит учитывать, что γ различных плоскостей могут зависеть от температуры и давления во время синтеза материала [141,142]. Составляющие свободной энергии (U_k , U_n , U_a , U_d и U_r) могут быть представлены как произведение их удельных значений на объем или площадь поверхности частиц, которые однозначно определяются длиной ребра r (Рисунок 18). Таким образом, свободная энергия является функцией размера частиц и разница энергии ΔU также зависит от r . Отдельно стоит отметить, что для частицы без дефектов, находящейся в свободном пространстве, равновесная форма определяется исключительно минимумом поверхностной энергии $U_n = \int \gamma dS$ [140]. В этом случае видно, что критерием огранки для таких частиц является не только выбор плоскости с наименьшей γ , но также и уменьшение площади поверхности.

Авторы получили зависимости $\Delta U(r)$ для частиц в форме икосаэдров и декаэдров, и качественно они имеют одинаковый вид (Рисунок 19).

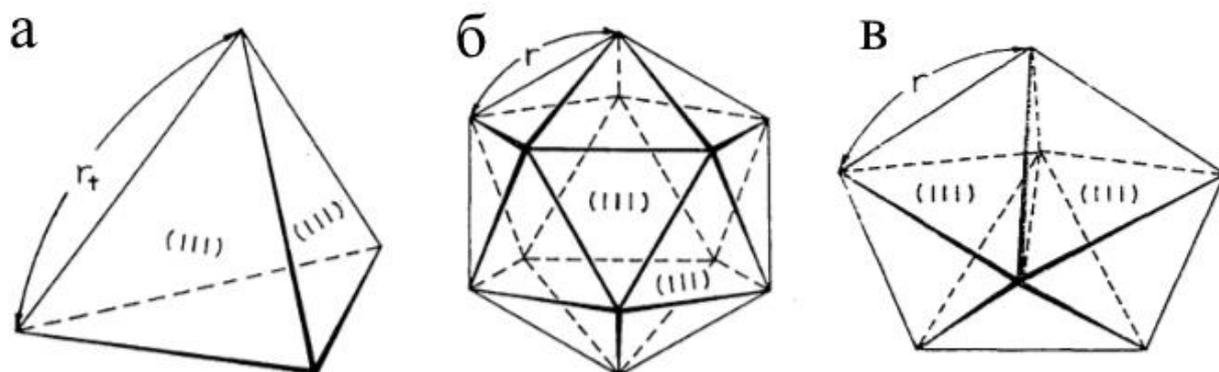


Рисунок 18. а) Тетраэдр, образованный плоскостями $\{111\}$ гранецентрированной кубической кристаллической решетки без двойников. б) Икосаэдр и в) декаэдр образованные плоскостями $\{111\}$ двойникового кристалла [137].

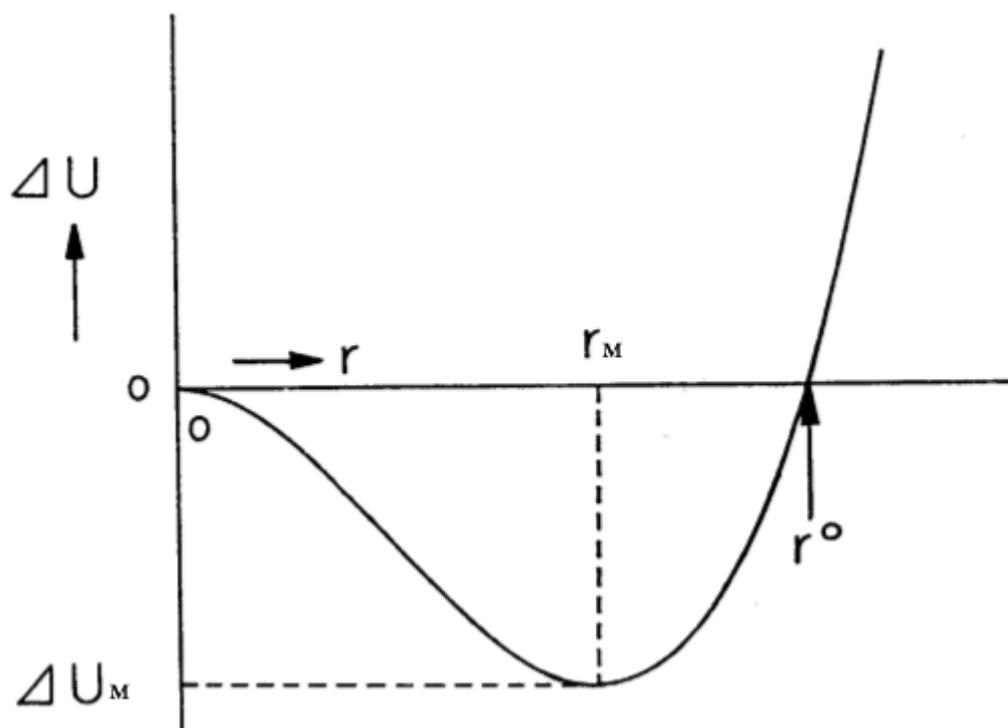


Рисунок 19. Зависимость ΔU от размера ребра икосаэдра или декаэдра r . В качестве бездефектной формы рассматривается тетраэдр ограниченный плоскостями $\{111\}$ [137].

Из графика видно, что ΔU вначале уменьшается с увеличением r , достигая своего минимума ΔU_M в точке r_M , а затем увеличивается, пересекая ось абсцисс в точке r^0 . В интервале размеров от 0 до r^0 икосаэдры и декаэдры, образованные за счет множественного двойникового являются более стабильными, чем бездефектные тетраэдры, а значит частицы малых размеров двойникуются для достижения энергетически выгодной формы.

Эта теория в отдельных случаях показывает высокую точность. Так, например, согласно эксперименту автора, частицы золота, напыленные в вакууме на подложку NaCl, имеют форму икосаэдров с наибольшим диаметром 400 Å, и средним диаметром – 290 Å, в то время как расчет дает значения 409.4 Å и 272.9 Å соответственно. В [143,144] были синтезированы частицы разных металлов (Au, Ag, Ni, Pd и Co) с множественным двойникованием. Размер частиц в форме икосаэдров не превышал 300 Å, что также находится в согласии с результатами расчетов на основании предложенной в [137] модели. Автор отмечает, что наличие дислокаций в материале способствует уменьшению энергии упругой деформации, что в свою очередь ведет к увеличению размера частиц с множественным двойникованием.

Как упоминалось ранее, B_6O и B_4C имеют тригональную симметрию и двойникуются с плоскостями двойникования, параллельными $\{100\}$, угол между которыми близок к 72° . Благодаря этому такие материалы часто проявляют псевдопятикратную симметрию. Например, в [145] наблюдались кристаллы оксида бора в форме пятиконечных звезд (Рисунок 20). Как видно на Рисунке 20, их размер не превышал 1 мкм. Угол между его плоскостями $\{100\}$ – 71.8° , и во время пятикратного циклического двойникования возникает отрицательное угловое несоответствие в 1° . Авторы считают, что это несоответствие ведет к образованию ПДУ и снижению симметрии образующихся частиц.

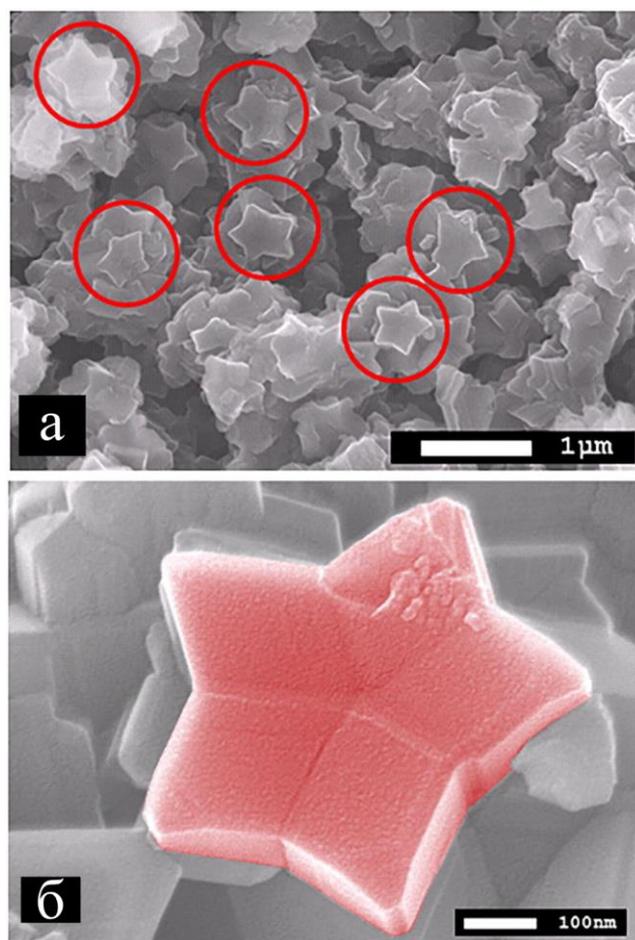


Рисунок 20. а) Скопление частиц B_6O в форме пятиконечных звезд; б) увеличенное изображение одной из таких частиц [145].

Авторам [146] удалось синтезировать нанонити B_6O с сечением в форме пятиконечных звезд. Диаметр сечений для разных нитей составлял 50-200 нм, а их длина достигала 10 мкм. Дифракционный анализ в ПЭМ совместно с моделированием показал, что механизм формирования таких нанонитей – также пятикратное циклическое двойникование.

Похожие нанонити наблюдались для B_4C и были неоднократно исследованы [15,147–150]. Авторы [147] отмечают, что в отличие от оксидов бора, при двойниковании карбида возникает положительное угловое несоответствие в $\sim 5^\circ$ (угол между плоскостями $\{100\}$ $\sim 73^\circ$). В работе был предложен механизм компенсации такого углового несоответствия за счёт присутствия дисклинационного ядра совместно с малоугловой границей и микродвойниками (двойники шириной порядка нескольких нанометров). Помимо микродвойников в [148,150] наблюдались и ПДУ, которые также были отнесены авторами к

механизмам релаксации упругой энергии, возникающей из-за углового несоответствия.

В работе [151] в саже, образующейся при дуговом испарении углерода и бора в присутствии магния, были обнаружены икосаэдрические частицы B_4C диаметром порядка 5 мкм. (Рисунок 21). Формирование таких частиц авторы интерпретировали как результат множественного двойникования ромбоэдрического B_4C . Однако доказательств этого методами электронной дифракции или ВРПЭМ не представлено.

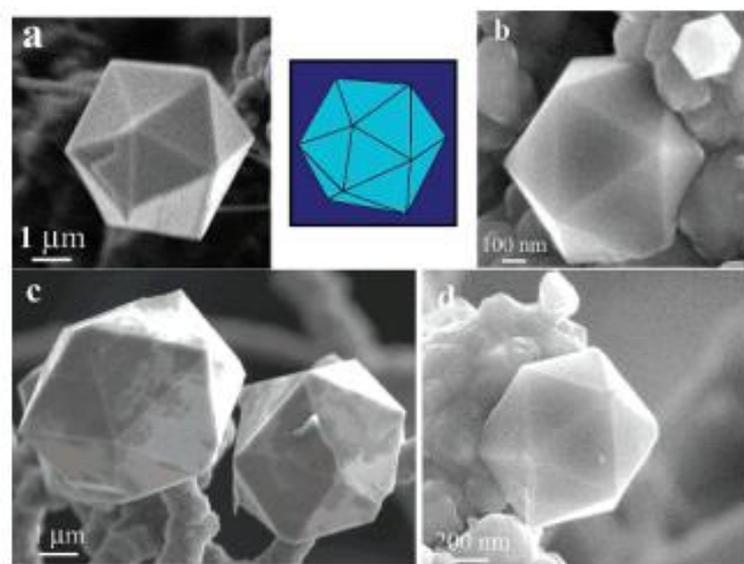


Рисунок 21. РЭМ изображения икосаэдрических частиц карбида бора [151].

Частицы карбида бора в форме пятиконечных звезд были получены в работе [14] (Рисунок 22). Образец синтезирован из М-карборана при термобарической обработке (7 ГПа, 1370-1670 К). Технологии, используемые в синтезе, описаны в [152,153]. Размер частиц варьировался от 0.5 до 5.0 мкм в зависимости от параметров синтеза. Методами РФА и КРС было показано, что частицы представляют собой кристаллы карбида бора $B_{13}C_2$ с высокой концентрацией дефектов. Таким образом, для объяснения необычной формы частиц использовался механизм циклического двойникования.

Стоит отметить, что размеры частиц в форме икосаэдров (Рисунок 21) и в форме пятиконечных звезд (Рисунок 22) значительно больше, чем у многократно

двойникующихся кубических частиц. В связи с этим, было бы интересно рассчитать диапазоны размеров стабильности таких частиц по модели Ино (или модифицированной модели Ино).

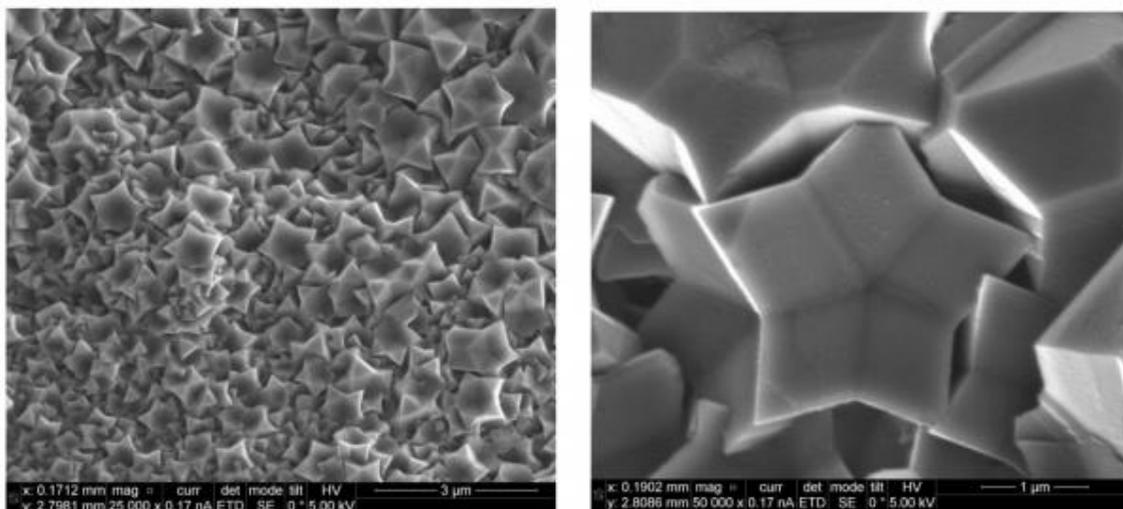


Рисунок 22. РЭМ изображения частиц карбида бора в форме пятиконечной звезды [14].

Двойникование карбида и оксида бора с образованием псевдо-пятерной симметрии аналогично тому, что происходит в кристаллических аппроксимантах икосаэдрической структуры [20,58] и может быть определено как критерий для формирования всех необходимых мозаик Пенроуза при высокотемпературной твердотельной рекристаллизации в квазикристаллическую фазу. Стоит отметить, что такой критерий может являться необходимым, но не достаточным, а значит борсодержащие ромбоэдрические кристаллы не обязательно должны обладать предсказываемой икосаэдрической фазой.

1.6. Наночастицы карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии

Как было отмечено во введении, карбид бора обладает целым спектром уникальных свойств и широко применяется в промышленности. Вместе с тем, существует множество технологий для его синтеза, которые позволяют получать

карбид бора, соответствующий требованиям сферы его применения. Одной из таких сфер является медицина, так как карбид бора имеет большое сечение захвата нейтронов (~ 400 барн) [117], что оказалось полезным для бор-нейтронозахватной терапии, основанной на ядерных реакциях, происходящих в атомах бора при облучении нейтронами [11]. Борсодержащие вещества, доставленные адресно к раковым клеткам, облучаются нейтронами, и в результате ядерной реакции образуются ядра атома Li и высокоэнергетические альфа-частицы, разрушающие раковые клетки. Использование карбида бора в качестве таких препаратов оказалось выгодным, так это позволяет обеспечить высокую концентрацию доставляемых атомов бора [12]. К тому же, в отличие от чистого бора, карбид не окисляется в естественных условиях до борной кислоты H_3BO_3 [154], которая вредна для человека [155].

Для использования в бор-нейтронозахватной терапии B_4C должен представлять собой порошок из наночастиц. В связи с этим, синтез за счёт высокотемпературных восстановительных реакций борсодержащих соединений (B_2O_3 , H_3BO_3 , $Na_2B_3O_7$, BCl_3 и др.) в присутствии углерода или углеродосодержащих веществ (CH_4 или CO) [156–160] не подходит, так как размер частиц получаемых таким способом варьируется от 0.5 до 5 мкм. Для синтеза частиц нанометровых размеров могут быть использованы реакции BBr_3 и CCl_3 [161] или MgB_2 и многостенных углеродных нанотрубок [160]. Ещё одна технология, позволяющая формировать сферические наночастицы карбида бора, инкапсулированные в графитовые оболочки была представлена в [13]. Она основана на лазерной абляции субмикронных частиц бора в различных диспергирующих средах. В качестве такой среды авторы использовали этилацетат, длительность лазерного импульса при этом составляла 7 нс. Было установлено, что размер частиц варьируется от 50 до 400 нм, и увеличение времени облучения способствует росту размеров частиц. Толщина графитовой оболочки составляла около 10 нм. Стоит отметить, что сферическая форма является идеальной для бор-нейтронозахватной терапии, так как она позволяет наиболее эффективно поглощать нейтронное излучение и покрывать наибольшую площадь при

испускании альфа частиц. Вместе с тем, для использования наночастиц карбида бора в комбинации с другими противораковыми препаратами наличие углеродной оболочки оказалось полезным [162]. Использование в качестве растворителя деионизированной воды способствовало формированию сферических аморфных наночастиц бора и борной кислоты (H_3BO_3).

Попытка объяснения механизма формирования наночастиц в процессе лазерной абляции и причин их роста с увеличением времени облучения была предпринята в [163] (Рисунок 23). Согласно предложенной модели, на первом этапе происходит плавление частиц бора (Рисунок 23а) и капли расплава сливаются, увеличиваясь в размерах. Под действием облучения окружающий раствор этилацетата разлагается, и высвобождается углерод, оседая на поверхности капель (Рисунок 23б). Снижение температуры сопровождается диффузией углерода в объем частицы и образованием B_4C (Рисунок 23в). С увеличением времени облучения вероятность повторного расплавления образованных частиц растет, которые, в свою очередь, снова соединяется с другими расплавленными частицами и, таким образом, увеличиваются в размерах (Рисунок 23г,д,е). Графитовая оболочка формируется за счет углерода, оставшегося на поверхности частиц. На основании этой модели и экспериментов, представленных в [163], были сформулированы следующие рекомендации: облучение с низкой плотностью энергии лазерного излучения в течение долгого периода способствует росту размеров наночастиц; увеличение плотности энергии лазерного пучка приводит к уменьшению концентрации получаемых наночастиц карбида бора и увеличению концентрации H_3BO_3 . Для очистки наночастиц карбида бора от H_3BO_3 и остатков бора авторы использовали HNO_3 . Помимо этого было показано, что варьирование диэлектрической проницаемости диспергирующей среды позволяет управлять размерами наночастиц.

Стоит отметить, что во всех экспериментах по получению частиц карбида бора методом лазерной абляции описанных в литературе, источником углерода являлась диспергирующая среда. Эксперименты с добавлением в реакцию дополнительного углерода ранее не проводились, хотя это могло бы

способствовать увеличению эффективности генерации частиц карбида бора и снижению концентрации H_3BO_3 .

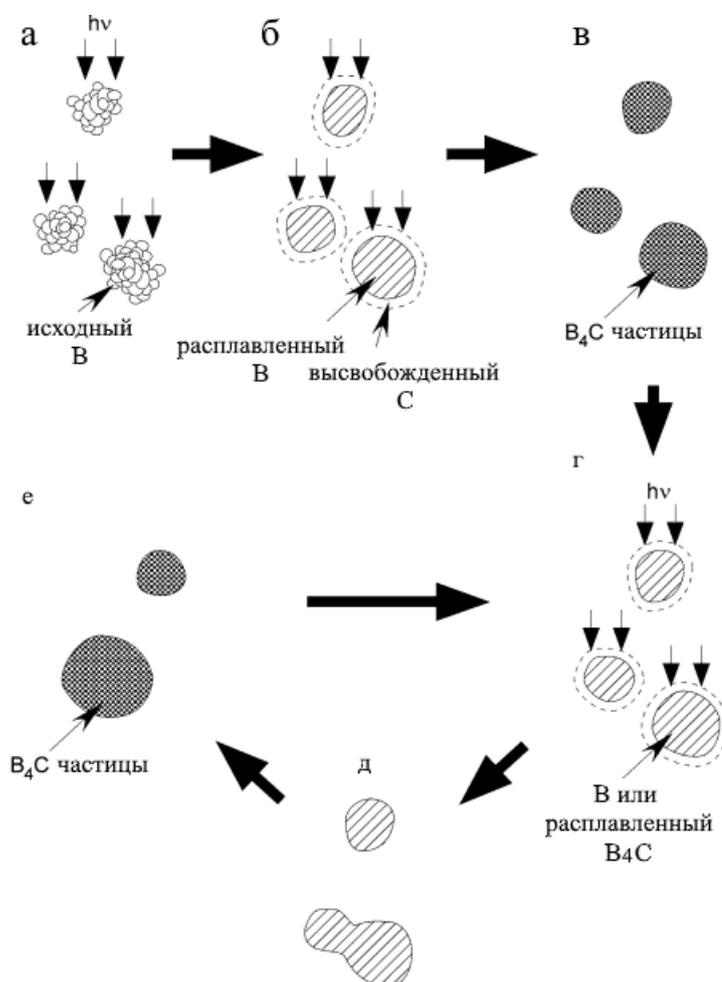


Рисунок 23. а) Исходный бор облучается лазерным излучением, б) плавится и взаимодействует с освободившемся в реакции углеродом; в) В и С кристаллизуются в B_4C , который г, д, е) вновь подвергается лазерному излучению и формирует частицы бóльших размеров.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы

2.1.1. Синтез частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией

Порошок был синтезирован из 1.7-бис(гидроксимитил)-М-карборана 99.7% чистоты [164], формула которого $\text{HOCH}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{OH}$ (Авиабор, Дзержинск, Россия). Термобарическая обработка осуществлялась в камере типа «триод» под давлением 7 ГПа, при температуре 1000-1200 К. Время выдержки варьировалось от 30 до 120 с. Литографическая каменная ячейка была зажата между двумя твердосплавными наковальнями специального профиля [152]. Схема ячейки описана в [153]. Температурный градиент по высоте образца составлял 100 К.

2.1.2. Синтез карбида бора для исследования методом иДФК ПРЭМ

Для исследования методом иДФК ПРЭМ использовался образец, синтез которого описан в параграфе 2.1.1.

2.1.3. Синтез частиц карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии

Частицы карбида бора синтезировались методом лазерной абляции твердой мишени в жидкости. Был использован волоконный иттербиевый лазер с длиной волны 1060–1070 нм, длительностью импульса 100 нс, энергией в импульсе 1 мДж и частотой следования импульсов 20 кГц. Излучение фокусировали в пятно диаметром 100 мкм с помощью объектива F-Theta с фокусным расстоянием 209 мм на поверхность мишени, состоящей из прессованного порошка BC_3 , помещенного в стеклянную кювету диаметром 6 см. В качестве буферной среды использовали воду, очищенную с помощью технологии Milli-Q, сопротивлением 18 МОм·см. Лазерная абляция мишени происходила в режиме сканирования лазерного пучка со скоростью 500 мм/с по ее поверхности с помощью гальванической 2D-системы зеркал. Время экспозиции составляло 20 мин.

2.1.4. Синтез сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$

Сплав $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ был получен в виде ленты шириной 3000 мкм и толщиной 25 мкм методом спиннингования. Этот метод заключается в высокоскоростной закалке на вращающемся медном барабане со скоростью охлаждения 10^6 К/с.

2.2. Методы

2.2.1. Методы исследования частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией

Исследование морфологии, а также подготовка образцов для структурного анализа осуществлялись в РЭМ с фокусированным ионным пучком (**ФИП**) Scios (ThermoFisher Scientific, США). Травление производилось ионами Ga^+ при ускоряющем напряжении 30 кВ на первом этапе и 5 кВ на последнем. Затем их исследовали методами ПЭМ и ПРЭМ на микроскопе (ПЭМ/ПРЭМ) Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном ВКТД (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemiSTEM, Bruker, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РФА производился с использованием HUBER Imaging Plate Guinier camera G670 ($\text{CuK}\alpha_1$ излучение, $\lambda = 1.5405981 \text{ \AA}$, Huber Technology, Тутцинг, Германия).

2.2.2. Методы получения экспериментальных и моделированных иДФК ПРЭМ изображений и их анализа

Экспериментальные изображения в режиме иДФК ПРЭМ получены в просвечивающем растровом электронном микроскопе TITAN80-300 (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном корректором сферической абберации при напряжении 300 кВ. Светлопольный детектор микроскопа разделен на 4 независимых сегмента и имеет внутренний и внешний радиусы 6 и 24 мрад соответственно.

Моделирование изображений выполнено в программе Dr.Probe для детектора, разделенного на четыре 90° -градусных сегмента. Используются следующие параметры электронного микроскопа: ускоряющее напряжение – 300 кВ, коэффициенты сферической аберрации C_s и C_5 10 мкм и – 1.25 мм, соответственно, угол сходимости электронного пучка – 18 мрад. Эти значения часто используются при исследованиях в современных ПРЭМ с корректором сферической аберрации осветительной системы. В расчетах использованы значения внутреннего и внешнего радиусов детектора, равные 6 и 24 мрад соответственно. Значения дефокусировки выбирались в широких пределах от 15.4 нм до -25.4 нм.

Математическая обработка с целью получения iDPC изображений выполнялась по специально разработанной программе: <https://stem-magnifier.org/>

2.2.3. Методы исследования карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии

После приготовления образец высушивался и наносился на медную электронно-микроскопическую сетку с дырчатой углеродной пленкой Laseu для изучения в ПЭМ/ПРЭМ и на предметное стекло для РФА. Органические или неорганические растворители не использовались. ПЭМ/ПРЭМ исследования проводились на оборудовании, описанном в параграфе 2.2.1.

РФА осуществлялся на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (40 кВ, 15 мА, Ni-K β -фильтр) в угловом диапазоне $30^\circ \div 90^\circ$ изменения угла 2θ с шагом сканирования 0.02° и скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$. Размер пучка, падающего на образец, задавался горизонтальной и вертикальной щелями – 10 мм и 1.25° соответственно. Идентификация и оценка количественного состава фаз (RIR метод) выполнялись

по программе PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

2.2.4. Методы исследования сплава $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$

Исследования в РЭМ проводились в режиме регистрации обратно рассеянных электронов на микроскопе, описание которого можно найти в параграфе 2.2.1. Оборудование используемое для подготовки образцов и анализа в ПЭМ/ПРЭМ также описано в параграфе 2.2.1.

Описание дифрактометра используемого для РФА представлено в параграфе 2.2.3.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Формирование частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией

Несмотря на то, что явление псевдо-пятерной симметрии известно давно [136], его проявление в карбидах бора до сих пор остается активно исследуемым [14,15,147–150], благодаря желанию обнаружить богатые бором квазикристаллы [16–18], которые не наблюдались ранее. Задачами работы, представленной в настоящем параграфе, являлось исследование кристаллической структуры частиц, состоящих из бора и углерода, и обладающих осями симметрии пятого порядка, а также определение механизма их формирования.

3.1.1. Рентгенофазовый анализ

Процесс синтеза частиц контролировался с помощью РФА, спектры которого показаны на Рисунок 24. Кривая 1 соответствует М-карборану перед началом синтеза. Затем порошок нагревался до температуры 1000°C под давлением 7 ГПа, охлаждался и снимался спектр РФА, которому соответствует кривая 2. Спектр практически не содержит пиков, что свидетельствует о близком к аморфному состоянию материала. После чего исходный материал снова нагревался до температуры 1200°C под давлением 7 ГПа с выдержкой 30-120 с. Кривая 3 соответствует полученному материалу. На рисунке 24 для сравнения показан спектр карбида бора B_{13}C_2 с пространственной группой $R\bar{3}m$ и параметрами гексагональной элементарной ячейки $a = 5.633 \text{ \AA}$, $c = 12.164 \text{ \AA}$ (PDF#00-033-0225) [74]. В ромбоэдрическом представлении параметры этой решетки: $a = 5.198 \text{ \AA}$, $\alpha = 65.621^{\circ}$. Кривая 3 практически идентична приведенному спектру от B_{13}C_2 , но

отличается небольшим сдвигом максимумов в сторону меньших углов. Такой сдвиг означает, что элементарная ячейка полученного образца имеет немного увеличенные значения параметров. Расчёт показал, что их величина в гексагональном представлении: $a = 5.68 \text{ \AA}$, $c = 12.28 \text{ \AA}$ и в ромбоэдрическом описании: $a = 5.25 \text{ \AA}$, $\alpha = 65.59^\circ$. В дальнейшем, для удобства, мы будем использовать только ромбоэдрическое представление.

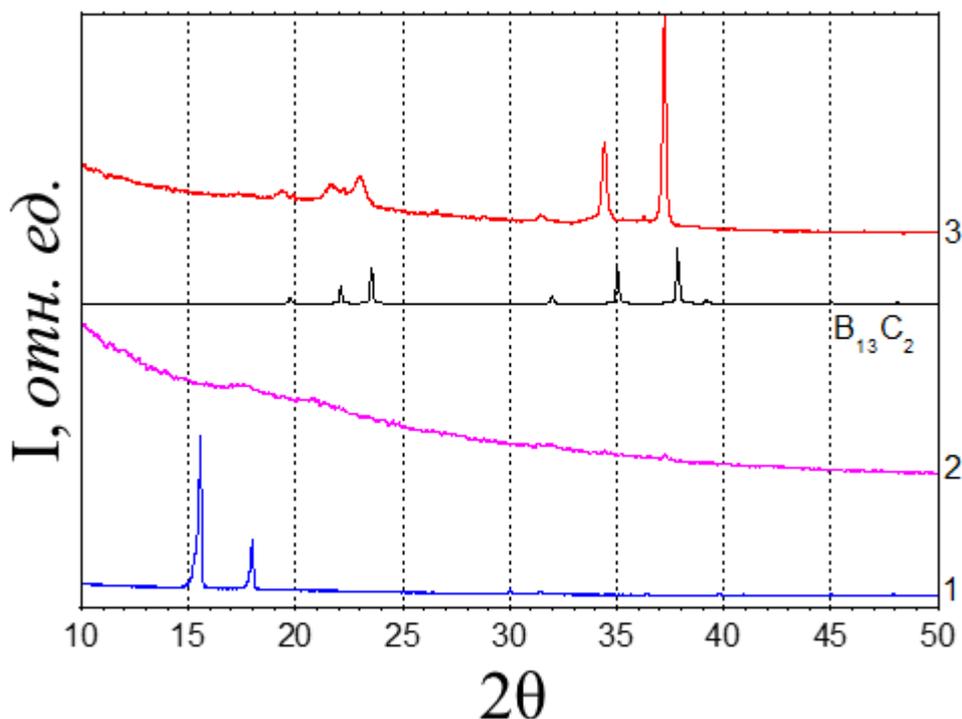


Рисунок 24. Спектр РФА 1 – исходного порошка (М-карборана); 2 – после нагрева до 1000 °С под давление 7 ГПа; 3 – после нагрева до 1200 °С под давлением 7 ГПа с выдержкой 30-120с. Черным цветом обозначен спектр ромбоэдрического $B_{13}C_2$ (PDF#00-033-0225) [74].

3.1.2. Растровая электронная микроскопия

Исследование в РЭМ показало, что большинство частиц имеют форму, напоминающую пятиконечные звезды (Рисунок 25а). Хотя, в порошке также присутствуют частицы в форме ромбоэдров (Рисунок 25б) и сросшихся ромбоэдров

(Рисунок 25в), граница между которыми обозначена красной стрелкой на Рисунке 25в.

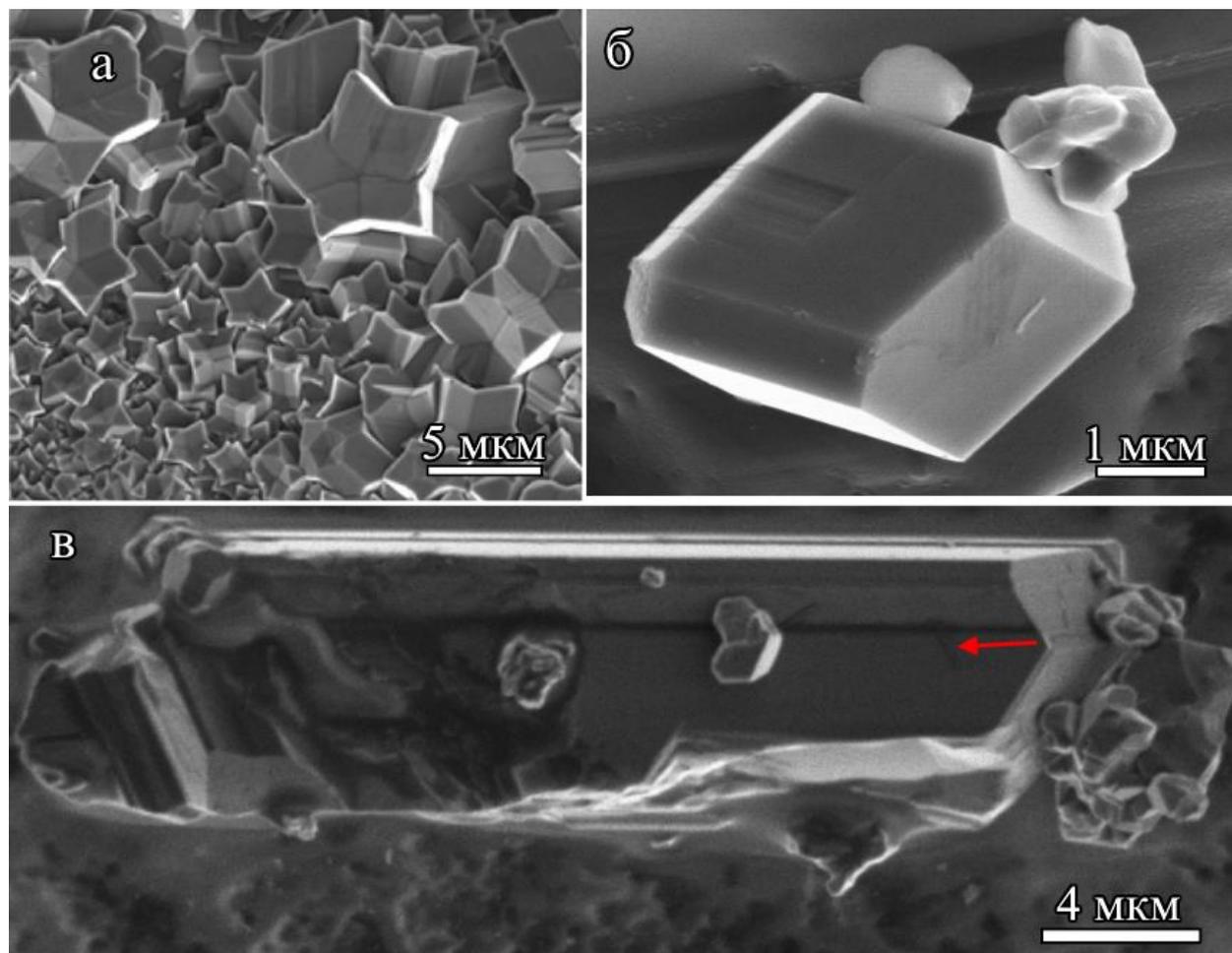


Рисунок 25. РЭМ изображения частиц в форме а) пятиконечных звезд, б) ромбоэдров и в) сросшихся ромбоэдров с границей отмеченной красной стрелкой.

Более детальное рассмотрение показало, что многие частицы не просто имеют форму пятиконечных звезд, а образуют РШ (Рисунок 26) [61]. Согласно литературе частицы, форма которых напоминает РШ, наблюдались всего трижды [127–129] и во всех случаях это были квазикристаллы. Несмотря на то, что РФА хорошо описывается ромбоэдрическим карбидом бора без каких-либо дополнительных пиков, механизм формирования частиц в форме РШ не кажется очевидным. Интересом добавляет также и то, что форма полученных в нашем эксперименте частиц является более близкой к РШ, а их размеры наиболее крупные (5-15 мкм) при сравнении с предыдущими работами.

Авторы [20] предполагали возможность формирования частиц такой формы в кристаллическом аппроксиманте икосаэдрического Al-Cu-Fe. Вместе с тем, учитывая повсеместное использование карбида бора [1–9], кристаллы такой формы могли бы оказаться полезными в одной из сфер применения, к примеру при создании абразивных покрытий.

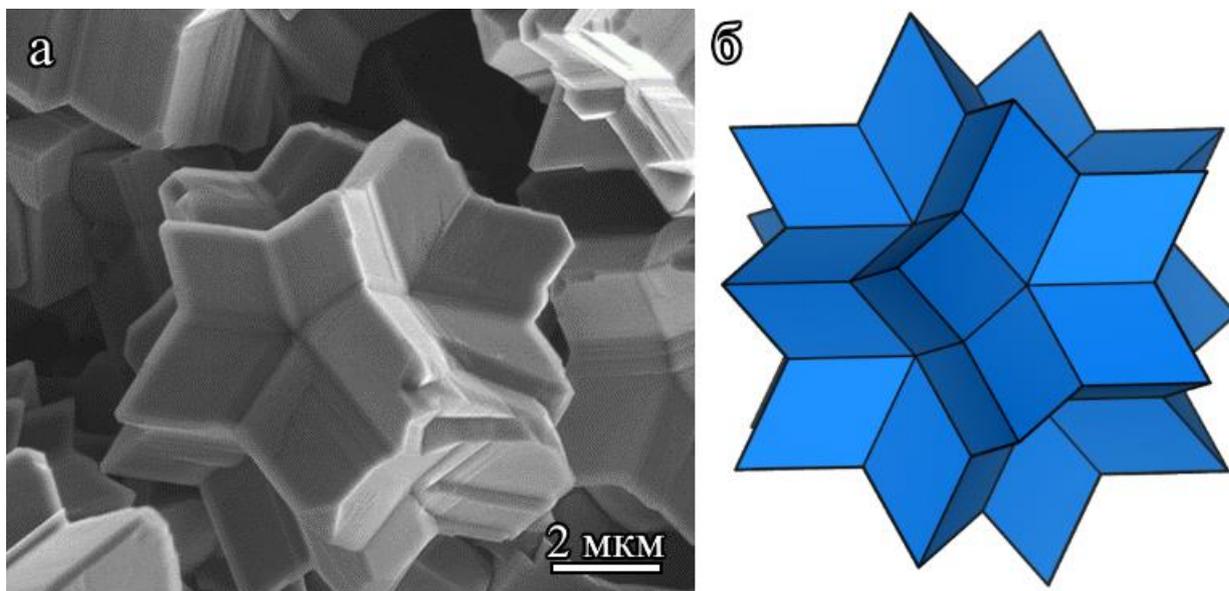


Рисунок 26. а) РЭМ изображение частицы в форме РШ; б) модель частицы в форме РШ.

3.1.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза частицы в форме РШ, приготовленного методом ФИП, показано на Рисунок 27а. Частица содержит множество пор (отмечены желтыми стрелками), пять плоских границы между кристаллическими доменами (отмечены красными стрелками) и одну не ровную границу (отмечена желтой стрелкой). Электронная дифракция от различных доменов подтвердила, что кристалл является ромбоэдрическим карбидом бора, а электронограмма, полученная на одной из ровных границ (Рисунок 27б) и ВРПЭМ

от этой области (Рисунок 27в), свидетельствуют о том, что это границы двойникования.

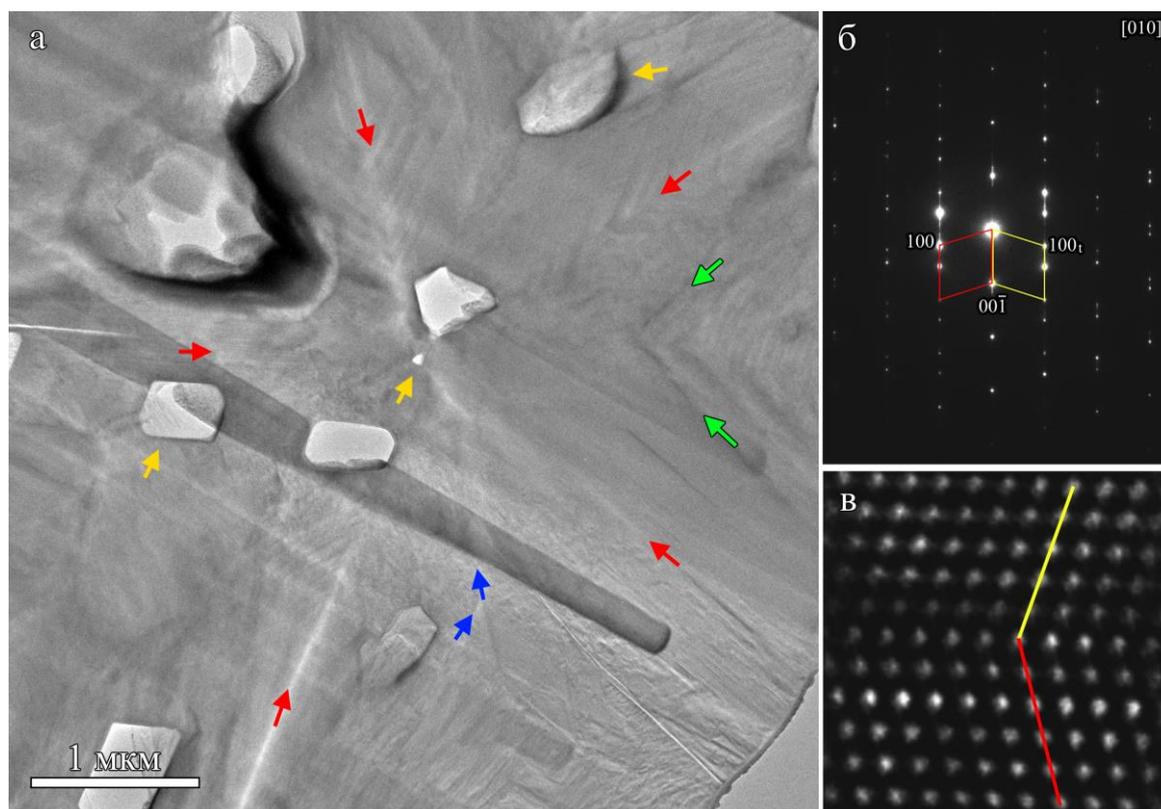


Рисунок 27. а) Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза частицы в форме РШ, приготовленной методом ФИП. Поры отмечены желтыми стрелками, плоские границы между доменами – красными, кривая граница – синими; б) электронограмма полученная от одной из плоских границ и в) ВРПЭМ от этой области.

Количественная СХПЭЭ показала соотношение В/С = 6.1 (Рисунок 28). Это значение лежит в пределах фазовых диаграмм ромбоэдрического карбида бора (Рисунок 3) [1].

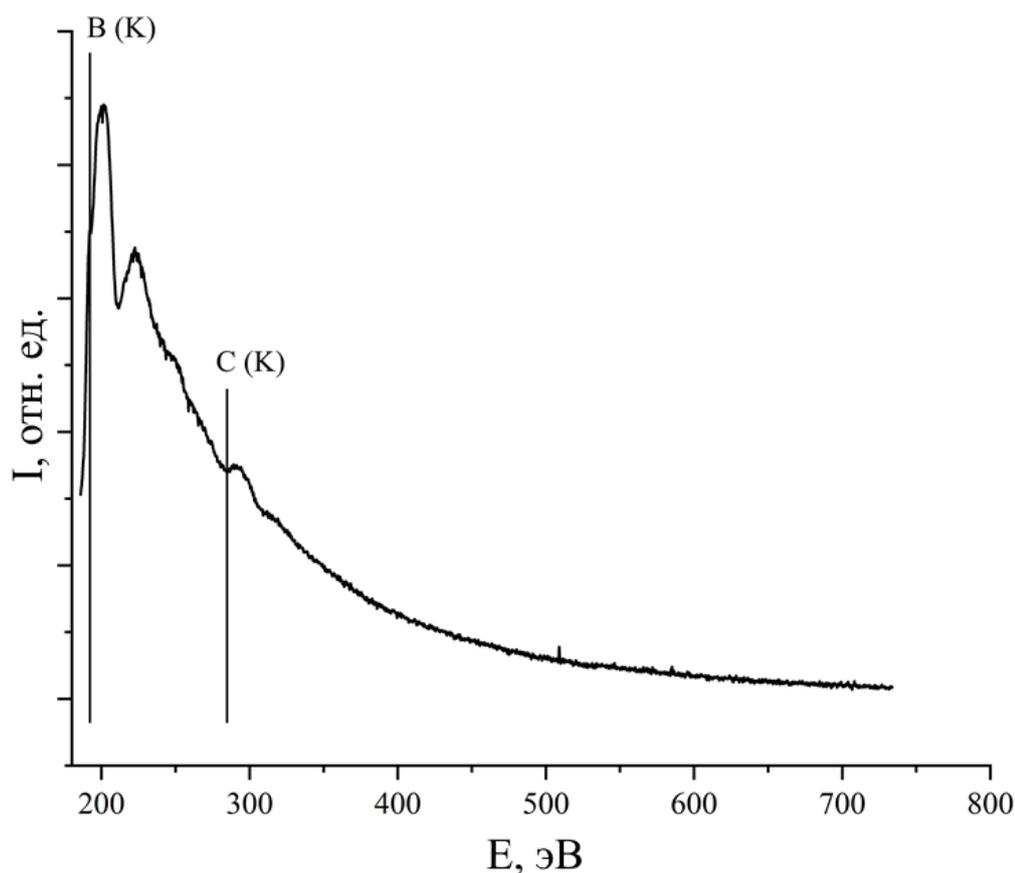


Рисунок 28. СХПЭЭ частицы в форме РШ.

Наблюдение пяти границ двойникования на Рисунок 27а означает двойниковую природу формирования частиц в форме РШ. Образование пятиконечных звезд и нанонитей с сечением форме звезд у карбида бора по такому механизму уже неоднократно описывалось в литературе [14,15,147–150], но РШ среди них не встречалось. Для объяснения формирования такой частицы за счет двойникования мы предлагаем использовать специально разработанную диаграмму, показанную на Рисунке 29. Цифрами на ней обозначены ромбоэдры, а линиями – границы между ними. Из диаграммы видно, что РШ образован из 20 ромбоэдров, каждый из которых соединён с тремя другими, и, следовательно, участвует в формировании трех различных пятиконечных звезд. Вместе с тем, на диаграмме видны двенадцать замкнутых колец, каждое из которых образовано пятью ромбоэдрами. Такое значение совпадает с количеством пятиконечных звезд, образующих РШ. Если частица начинает расти с ромбоэдра «1», то она может двойниковаться одновременно в трех направлениях, образуя ромбоэдры «2», «5» и «8». Каждый последующий ромбоэдр, в свою очередь, также может

двойниковаться в разных направлениях до тех пор, пока многогранник не смыкается, образуя РШ. Такой процесс очень похож на рост фракталов и, согласно такой модели, частицы в форме РШ образуются за счет многократного циклического двойникования.

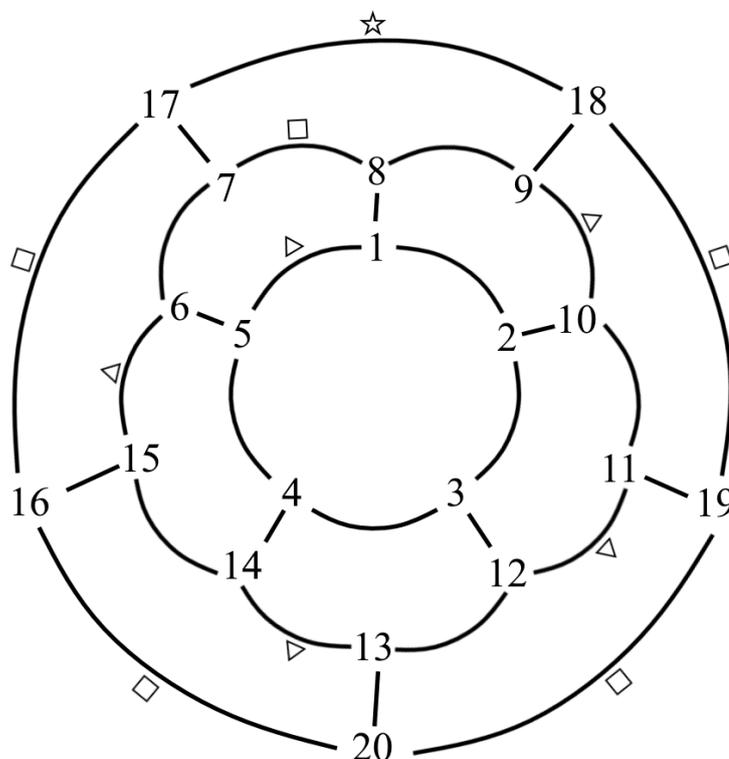


Рисунок 29. Диаграмма отражающая процесс формирования РШ. Цифры обозначают ромбоэдры, а линии – границы между ними. Треугольниками, квадратами и звездой обозначены границы двойникования второго, третьего и четвертого порядка, соответственно.

Так как наблюдаемый карбид бора имеет $\alpha \sim 65.6^\circ$, а это значение выше, чем α_3 золотого ромбоэдра, угол между плоскостями $\{100\}$ равен $\sim 73^\circ$, вместо 72° . Это приводит к возникновению углового избытка при смыкании 1-го и 5-го ромбоэдров во время двойникования, который обозначен красным цветом на Рисунке 30. Такая граница является границей двойникования второго порядка и, так как в этом случае плоскости $\{100\}$ соседних ромбоэдров не параллельны, эта граница может быть кривой и должна содержать большое количество дефектов. На Рисунке 27а синей стрелкой отмечена как раз такая граница.

Для описания механизмов компенсации углового несоответствия в кубических многократно двойникующихся частицах используют равномерные упругие напряжения или дисклинации [137–139]. В наших экспериментах, все исследуемые частицы обладали порой в центре (Рисунки 27, 32) и в таком случае они не могут обладать дисклинационным ядром. Более того, так как при циклическом двойниковании карбидов бора возникает положительное угловое несоответствие (а не отрицательное как у кубических кристаллов), при смыкании они просто останавливают рост формируя дефектные границы (границы двойникования второго порядка). При этом напряжения создаются лишь вблизи таких границ и не распространяются по всему объему.

Помимо несоответствия плоскостей $\{100\}$, направления $[100]$ первого ромбоэдра и $[010]$ пятого также не будут совпадать из-за наличия углового избытка. Угол, который при этом возникает между ними, может быть рассчитан с помощью гномостереографической проекции (Рисунок 31а,б), где точками обозначены кристаллографические направления, а линиями, соединяющими их – плоскости кристалла. Направления $\{100\}$ ромбоэдрического карбида бора на такой диаграмме будут образовывать равносторонний треугольник с углом 73° и угловым расстоянием между вершинами 65.6° (Рисунок 31а). Такие проекции строятся на искривленной поверхности, так что угол равностороннего треугольника 73° не должен вызывать беспокойства. Отражение этих треугольников через плоскости $\{100\}$ позволяет получить пятигранник, показанный на Рисунке 31б, на котором расстояние между несовпадающими вершинами $[100]$ и $[010]$ может быть рассчитано с помощью сферической теоремы косинуса. Для наших кристаллов это угловое расстояние оказалось равным $\delta_p = 4.6^\circ$.

Очевидным фактом является то, что образование границы двойникования второго порядка у одной из пятиконечных звезд должно оказывать влияние на формирование соседних звезд РШ. К примеру, пусть на диаграмме (Рисунок 29) для звезды 1-2-3-4-5 граница второго порядка образуется между ромбоэдрами 1-5 (отмечены треугольниками на диаграмме). В таком случае звезда 1-5-6-7-8 будет обладать границей третьего порядка, которую мы расположили на грани 7-8

(отмечены квадратами на диаграмме). Дальнейший процесс приведет к формированию границы четвертого порядка, которая обозначена звездочкой. Положение таких границ и их порядок зависят от последовательности, в которой формируется кристалл и предложенная на Рисунке 29 конфигурация является лишь единственной из множества. При такой последовательности роста одна из пятиконечных звезд РШ оказывается образованной пятью ромбоэдрами, каждая граница между которыми, является границей двойникования высокого порядка. Такая звезда раскрашена в белый цвет на Рисунке 31в.

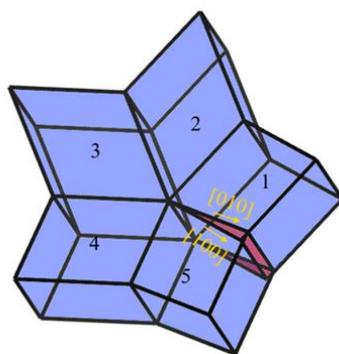


Рисунок 30. Схема двойникования пяти ромбоэдров с углом между плоскостями $\{100\} 73^{\circ}$. Угловой избыток обозначен красным цветом.

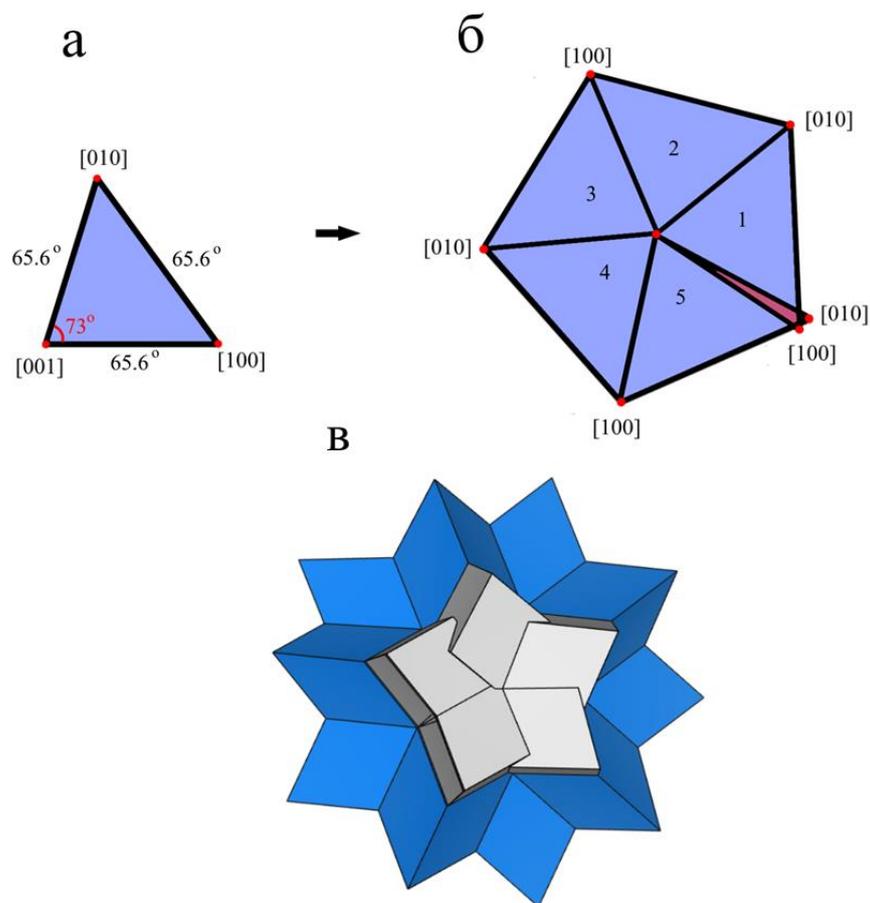


Рисунок 31. а) Гномостериографическая проекция отражающая направления $[100]$, $[010]$, $[001]$ и б) пятикратное двойникование, показанное на такой проекции; в) частица в форме РШ, образованная фрактальным двойникованием, с границами двойникования высоких порядков (см. Рисунок 29).

На Рисунке 32а показано ПЭМ изображение поперечного среза РШ, на котором видны 4 границы двойникования высоких порядков, обозначенные красными стрелками. Как и на Рисунке 27а, эти границы являются неровными, и их кривизна более отчетливо видна на ВРПЭМ изображении (Рисунок 32б). Можно заметить, что вдоль некоторых из этих границ расположены поры. Помимо этого, наблюдается высокая концентрация ПДУ параллельно плоскостям $\{100\}$ (обозначены на Рисунке 32б красной линией для левого домена и салатовой для правого). Причиной формирования ПДУ и пор могут быть напряжения возникающие из-за углового несоответствия [148,150]. Вместе с тем, не стоит исключать возможность формирования метана в процессе разложения М-

карборана, пузырьки которого зажимаются между встречными фронтами кристаллизации соседних ромбоэдров.

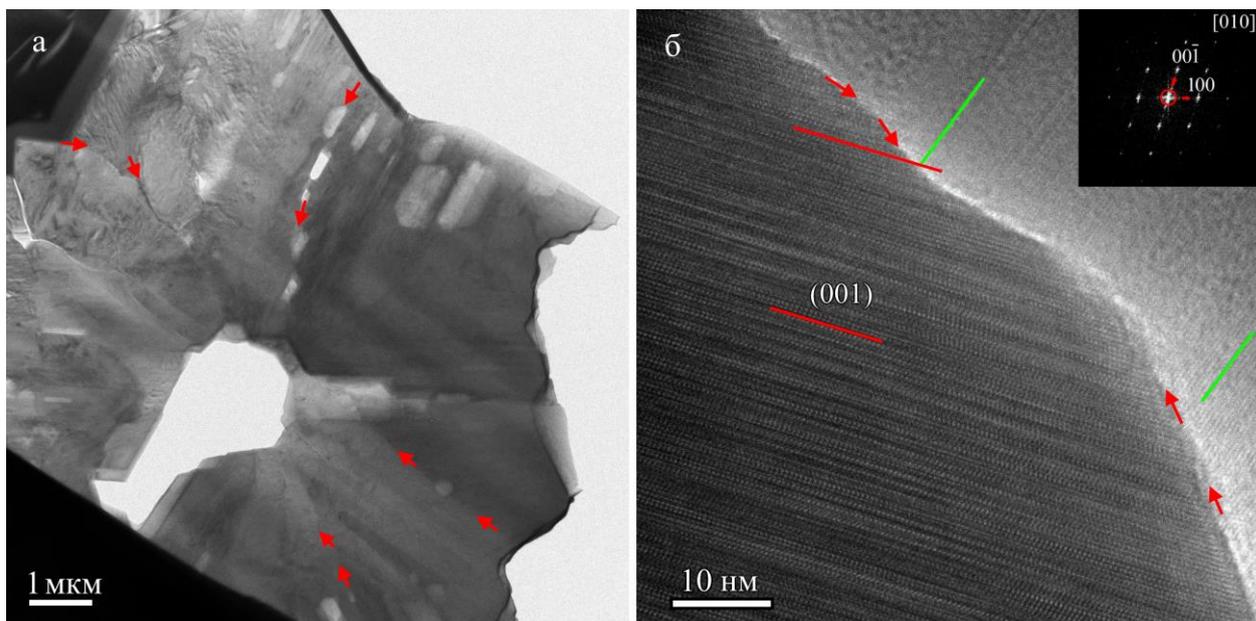


Рисунок 32. а) Светлопольное ПЭМ изображение поперечного сечения частицы в форме РШ с четырьмя кривыми границами (отмечены красными стрелками); б) ВРПЭМ изображение одной из кривых границ. Двумерный спектр Фурье от левого домена показан на вставке. Плоские дефекты упаковки левого домена отмечены красной линией, правого – салатовой. Граница между доменами отмечена красными стрелками.

Для того, чтобы определить взаимное расположение доменов показанных на Рисунке 32б, мы последовательно сориентировали их вдоль эквивалентных направлений $\{100\}$, фиксируя при этом значения угла гониометра. Электронограмма полученная от левого домена вдоль направления $[010]$ показана на Рисунке 33а и такому положению соответствует изображение элементарной ячейки с индексом «1» на Рисунке 33в. Затем, правый домен был сориентирован вдоль направления $[100]$ (Рисунок 33б), и для этого образец был повернут на $9^{\circ} \pm 3^{\circ}$. Положение элементарной ячейки при этом показано на Рисунке 33в с индексом «2». Из Рисунка 38в видно, что, как и предполагалось выше, домены «1» и «2» находятся в положении близком к двойниковому, а угол разориентации между ними $\delta_s = 9^{\circ} \pm 3^{\circ}$. Этот угол немного больше, чем тот, что был рассчитан с помощью гномостереографической проекции для границы второго порядка ($\delta_p = 4.6^{\circ}$), но

стоит учитывать, что это может быть граница более высокого порядка, и угол δ у них должен быть выше. Помимо этого двойники карбида бора могут быть асимметричными [121,122], что не учитывалось при расчете.

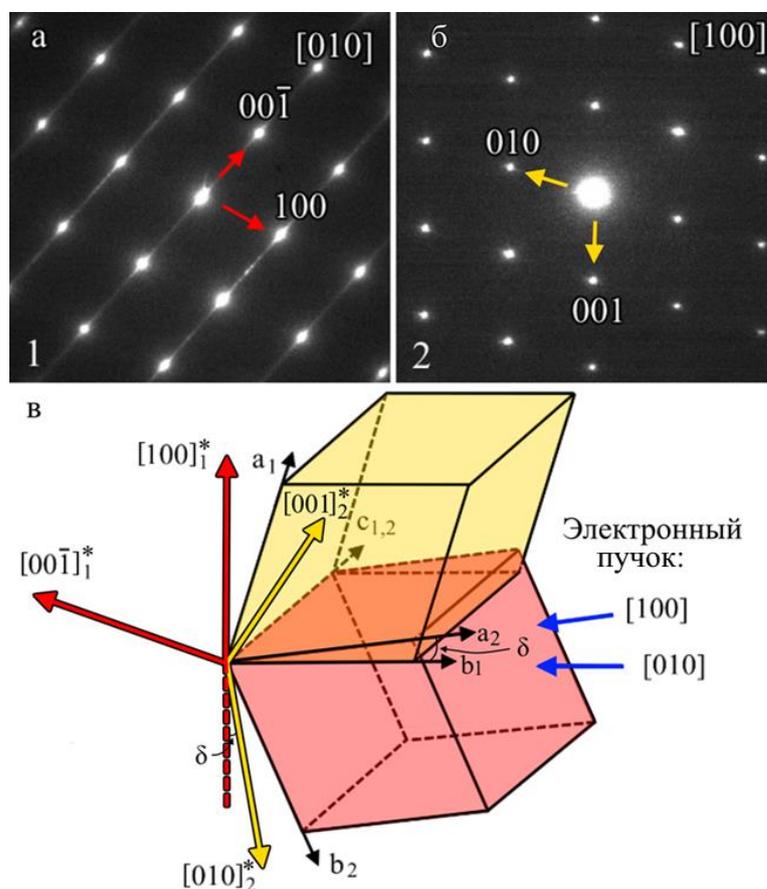


Рисунок 33. Электронограммы полученные а) от левого и б) правого доменов показанных на Рисунке 32б вдоль направлений $[010]$ и $[100]$ соответственно; в) схематичное изображение взаимного расположения этих доменов. Звездочкой обозначены вектора в обратном пространстве.

3.1.4. Свободная энергия Гиббса частиц в форме РШ

Как было показано в работах Вульфа, Ино [137,140], а также в более поздних трудах Маркса и Полонского [138,139] форма частиц малых размеров с кубической кристаллической структурой проявляющих пятерную симметрию за счет множественного двойникования является наиболее стабильной. Количественно,

эти размеры зависят от материала и как правило лежат в пределах 100 нм. Такой подход подразумевает, что присутствие двойников в материале и их плотность определяется формой частицы с наименьшей площадью поверхности. Наблюдаемые в нашем эксперименте частицы в форме РШ обладают значительно бóльшим размером (5-15 мкм), чем те для которых ранее применялась модель Ино (или модифицированная модель Ино). В связи с этим, было бы интересно проверить существует ли диапазон размеров частиц карбида бора в котором форма РШ является наиболее стабильной.

Для этой цели качественно сравним свободные энергии бездефектной частицы и РШ, образованного многократным двойникованием при одинаковом объеме, как это было сделано для частиц с кубической структурой [137–139]. Так как практически все наблюдаемые частицы огранены плоскостями $\{100\}$ (Рисунок 25), будем считать, что при используемых условиях синтеза эта плоскость имеет наименьшую удельную поверхностную энергию γ . Тогда в качестве бездефектной частицы рассмотрим ромбоэдр ограненный плоскостями $\{100\}$ (Рисунок 25б). Для упрощения расчетов площадей поверхностей и объемов будем рассматривать идеальный случай с золотыми ромбоэдрами, но при этом продолжим учитывать, наличие углового несоответствия, благодаря которому, часть границ двойникования является границами второго и более высоких порядков. На таких границах должны формироваться дислокации несоответствия или накапливаться упругие напряжения. При этом, как упоминалось в предыдущем параграфе, эти дефекты и напряжения локализованы в области границ и не распространяются на весь объем частиц. Таким образом, для многократно двойникующейся частицы, в нашем случае, необходимо заменить в выражении (8) объемную энергию равномерных упругих напряжений на энергию зависящую от суммарной площади поверхности всех границ двойникования высокого порядка. При этом, для упрощения, будем считать, что границы второго, третьего и других порядков обладают одинаковой энергией, а также, что их площадь равна площади плоских границ. Выражение (7) для свободной энергии частицы в форме ромбоэдра U_p имеет вид:

$$U_p(r_p) = -U_k + U_n = -V_p(r_p)E_c + S_p(r_p)\gamma_{100} = -\frac{\sqrt{2(5+\sqrt{5})}}{5}r_p^3E_c + \frac{12\sqrt{5}}{5}r_p^2\gamma_{100} \quad (9),$$

где r_p – ребро ромбоэдра, $V_p(r_p)$ и $S_p(r_p)$ – объем и площадь поверхности частицы, а E_c и γ_{100} энергия когезии на единицу объема и поверхностная энергия плоскостей $\{100\}$ на единицу площади.

Теперь запишем выражение для свободной энергии РШ $U_{РШ}(r)$, образованного двойникованием золотого ромбоэдра. Количество границ двойникования первого и высоких порядков рассчитывалось согласно конфигурации предложенной на диаграмме (Рисисунок 29):

$$\begin{aligned} U_{РШ}(r) &= -U_k + U_n + U_{1Г} + U_{2Г} \\ &= -V_{РШ}(r)E_c + S_{РШ}(r)\gamma_{100} + S_{1Г}(r)\gamma_{ГД} + S_{2Г}(r)W_{2Г} \\ &= -4 \cdot \sqrt{2(5 + \sqrt{5})}r^3E_c + 24\sqrt{5}r^2\gamma_{100} + \frac{38\sqrt{5}}{5}r^2\gamma_{ГД} + \frac{22\sqrt{5}}{5}r^2W_{2Г} \end{aligned} \quad (10)$$

где r – ребро РШ, $V_{РШ}(r)$ – объем РШ, $S_{РШ}(r)$ – площадь поверхности РШ, $S_{1Г}(r)$ – суммарная площадь границ двойникования первого порядка, $S_{2Г}(r)$ – суммарная площадь границ двойникования второго и более высоких порядков, $\gamma_{ГД}$ и $W_{2Г}$ – удельные энергии границ двойникования первого и более высоких порядков. Из условия равенства объемов $V_p(r_p) = V_{РШ}(r)$ следует:

$$r_p = \sqrt[3]{20}r \quad (11)$$

Используя выражения (9), (10) и (11) запишем разницу свободной энергии для двух случаев $\Delta U_{РШ-р}$:

$$\Delta U_{РШ-р}(r) = U_{РШ}(r) - U_p(r_p) = (a + b)r^2 \quad (12)$$

где

$$a = \frac{38\sqrt{5}}{5}\gamma_{ГД} + \frac{22\sqrt{5}}{5}W_{2Г} \quad (13)$$

$$b = \gamma_{100} \left(24\sqrt{5} - \frac{12\sqrt{5}}{5}20^{\frac{2}{3}} \right) > 0 \quad (14)$$

Не трудно заметить, что для наших частиц в выражение (14) для b , член стоящий в скобках, который является разностью площадей поверхностей двух фигур, дает положительное значение ~ 14 , вследствие чего энергия бездефектной частицы в форме ромбоэдра при любых размерах меньше, чем энергия частиц в форме РШ (Рисунок 34). Таким образом, модель Ино не может объяснить преимущественную стабильность частиц в форме РШ в сравнении с частицами в форме ромбоэдров, наблюдаемую в нашем эксперименте. Такой результат согласуется с тем, что при использовании классических методов синтеза карбида бора [156–160] частицы в форме РШ не наблюдаются.

Так как причиной двойникования карбида бора в нашем эксперименте не может быть условие по выбору оптимальной формы, должны быть другие внешние причины для образования двойников. Как было показано в [117], одной из причин двойникования карбида бора могут являться пластические деформации. Безусловно, экстремальные давление (7 ГПа) и температура (1200 °С), а также неравномерность распределения давления (так как изначально образец является порошком) могут приводить к пластическим деформациям. В таком случае, присутствие и количество двойников в кристаллах определяется внешними условиями и частицы больше не могут сохранять форму ромбоэдров. Тогда, сравнение энергий Гиббса имеет смысл только между множественно сдвойникованными многогранниками, которые имеют огромное количество конфигураций. Из уравнения (10) не трудно заметить, что главным критерием выбора формы в этом случае будет минимизация площади поверхности образующегося многогранника. Замкнутые геометрические фигуры всегда имеют наименьшую площадь поверхности, а единственным замкнутым многогранником, который может быть образован подобным двойникованием и быть ограниченным плоскостями $\{100\}$ является РШ. По этой причине именно такую форму и стремятся образовывать активно двойникующиеся частицы в нашем эксперименте.

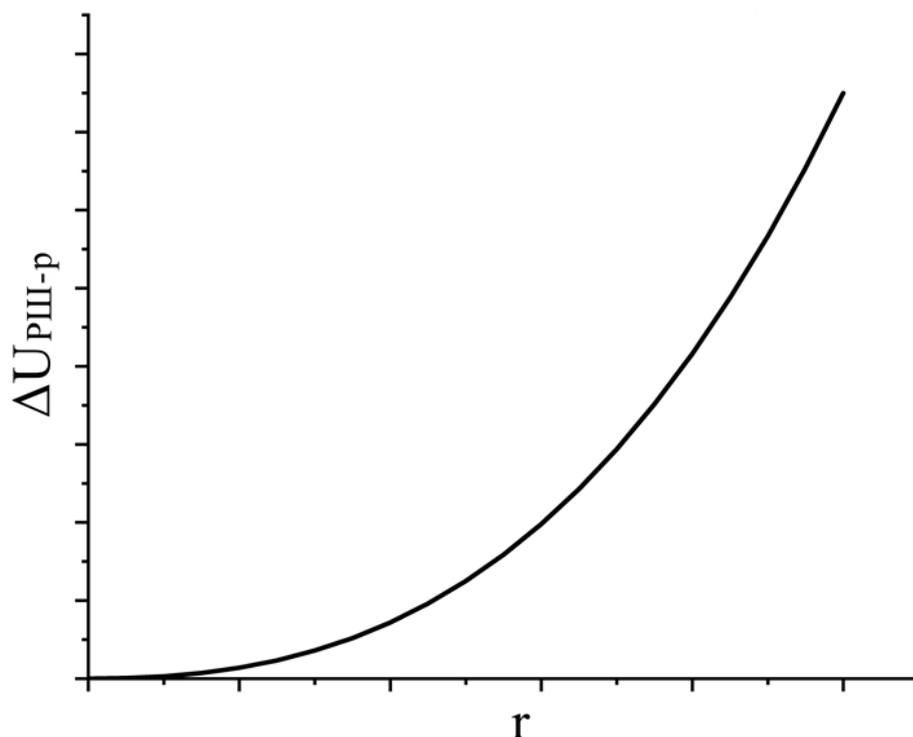


Рисунок 34. График зависимости уравнения (12) $\Delta U_{PШ-p}(r)$.

Таким образом, на основании исследований методами РФА, ПЭМ/ПРЭМ, электронной дифракции и сравнения свободной энергии Гиббса различных частиц можно сформулировать следующий механизм формирования частиц в форме PШ:

1. Высокие температура и давление синтеза совместно с неоднородностью распределения давления приводят к возникновению пластических деформаций в структуре и способствуют активному двойникованию частиц;
2. Условие минимизации свободной энергии за счет снижения площади поверхности частицы приводит к циклическому двойникованию и формированию PШ.

3.2. Возможности современной просвечивающей растровой электронной микроскопии в исследованиях карбидов бора

Согласно имеющимся литературным данным исследование карбидов бора методом иДФК ПРЭМ ранее не проводилось. Большой интерес представляет возможность определения точечных и протяженных дефектов замещения в таком материале, содержащем исключительно В и С, а также поиск надежного метода идентификация структурных модификаций карбида бора. Работа, представленная в настоящем параграфе, посвящена оценке возможностей метода иДФК ПРЭМ для определения позиций атомов бора и углерода в структуре карбида бора.

3.2.1. Компьютерное моделирование и расчет

Моделирование выполнялось для шести возможных модификаций карбида бора, которые были выделены при анализе литературы [64,65,74,66–73], вдоль направления электронного пучка параллельно [001] кристаллов: $V_{12}(CCC)$, $V_{12}(CBC)$, $V_{12}(CBV)$, $V_{11}C(CBC)$, $V_{11}C(CBV)$ и $V_{11}C(BVV)$.

Поиск оптимальных значений параметров толщины образца и дефокусировки осуществлялся путем последовательного моделирования иДФК изображений структуры $V_{12}(CBC)$ с шагом 7 нм для толщины (горизонтальная ось на Рисунке 35) и 10 нм для дефокусировки (вертикальная ось на Рисунке 35). Как и следовало ожидать, формируемые изображения сильно зависят от этих параметров, что, безусловно, следует учитывать при количественном анализе. Наилучшего сходства между изображениями и теоретической структурой удалось достичь при дефокусировке, равной -5.4 нм. Для выбора толщины были построены профили интенсивности вдоль атомов цепочки при такой дефокусировке (Рисунок 36). Наиболее отчетливо видна разница между колонкой бора, расположенной в центре

цепочки, и колонками углерода при толщине 6.6 нм (черная кривая на Рисунок 36). С увеличением толщины максимум, связанный с атомной колонкой бора, увеличивается (на 28% при 20 нм), и становится неразличим при сравнении с колонками углерода в цепочке. Как было отмечено в параграфе 1.3, метод ЦМ должен демонстрировать линейную зависимость интенсивности от Z . Вместе с тем, иДФК является приближением метода ЦМ, которое справедливо лишь для тонких образцов [93,112,113]. Значения толщин, в пределах которых линейная зависимость должна сохраняться, зависят от множества параметров, и согласно моделированию (Рисунок 36) в нашем случае толщина должна быть менее 10 нм. Таким образом, дальнейшее моделирование выполнено для толщин 6.6 нм и дефокусировки -5.4 нм.

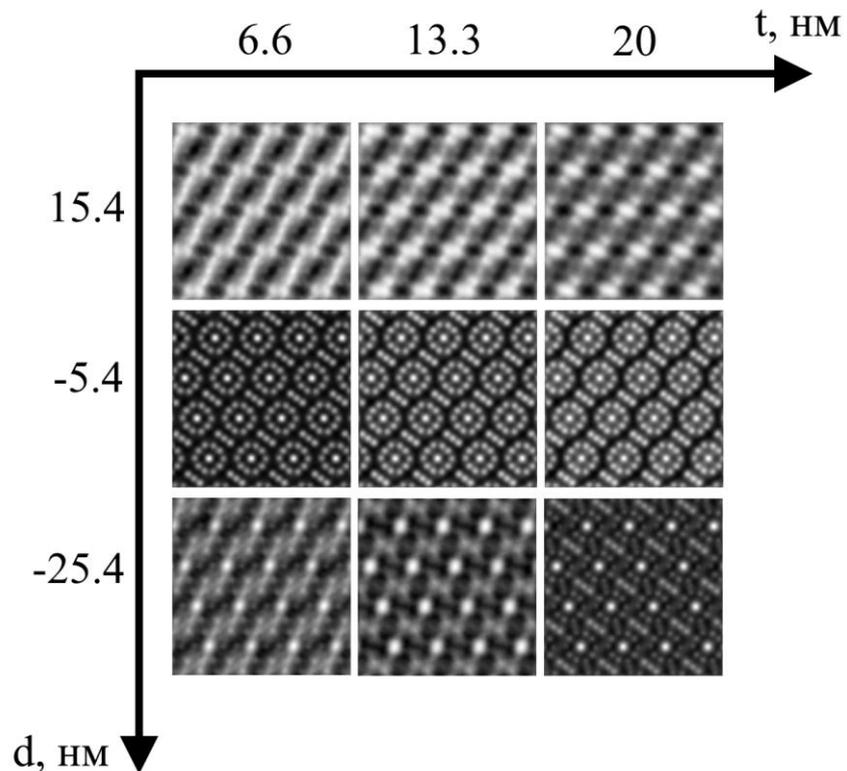


Рисунок 35. Результаты моделирования иДФК изображений структуры $B_{12}(CBC)$ с разными значениями толщины (горизонтальная ось) и дефокусировки (вертикальная ось).

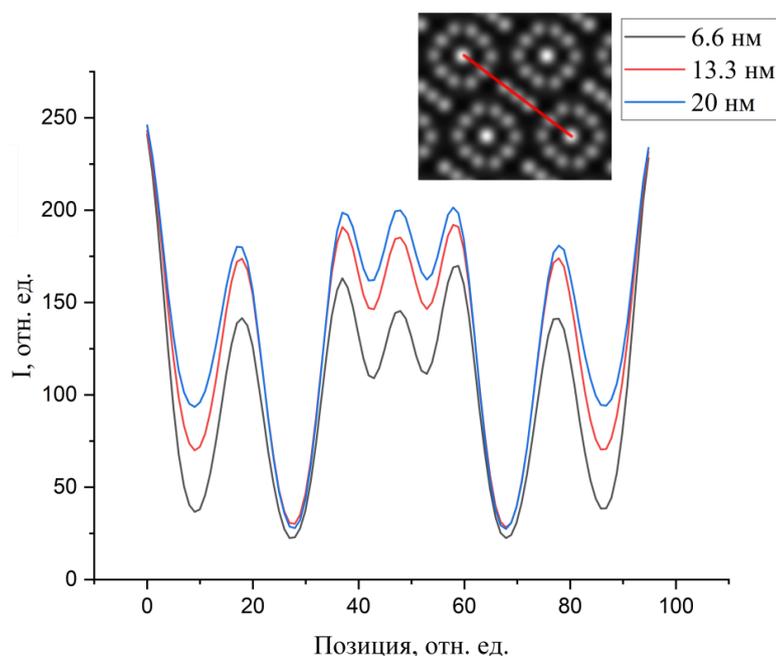


Рисунок 36. Профили интенсивности изображения структуры $B_{12}(CBC)$ для разных значений толщины при дефокусировке, равной-5.4 нм. Линия, вдоль которой собирались профили показана на вставке.

Моделированные иДФК изображения, полученные при выбранных параметрах структур $B_{12}(CCC)$, $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CBV)$, $B_{11}C(CBC)$, $B_{11}C(CBV)$ и $B_{11}C(BVV)$ вдоль кристаллографического направления $[001]$ показаны на Рисунке 37. Над каждым иДФК изображением схематично показана соответствующая ему элементарная ячейка, в которых атомы бора обозначены синим цветом, а углерода – красным. Атомные колонки, расположенные при такой ориентации в центре плоских проекций икосаэдров, являются наиболее плотными, вследствие чего имеют самый яркий контраст. На первый взгляд, разница контраста между различными структурами практически незаметна.

Для выявления различий контраста, соответствующего атомным колонкам цепочек, вдоль них были построены профили интенсивностей для структур $B_{12}(CCC)$, $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CBV)$ и $B_{11}C(BVV)$ (Рисунок 38). Цепочка CCC (черная кривая) показывает три пика равной интенсивности. $B_{12}(CBC)$ (красная кривая) имеет два практически симметричных плеча, а интенсивность центрального пика ниже на 15%. Максимум интенсивности крайнего атома углерода в цепочке (CBV) (синяя кривая) показывает значение, большее на 13%, чем для атомов бора.

Цепочка ВВВ (зеленая кривая) имеет три одинаковых максимума, как и ССС, однако, их интенсивность меньше на 11%. Интенсивность от экваториальных атомов и центров икосаэдров практически идентичны для всех случаев. Таким образом, каждая из четырех возможных цепочек имеет уникальное распределение интенсивности и может быть идентифицирована в эксперименте.

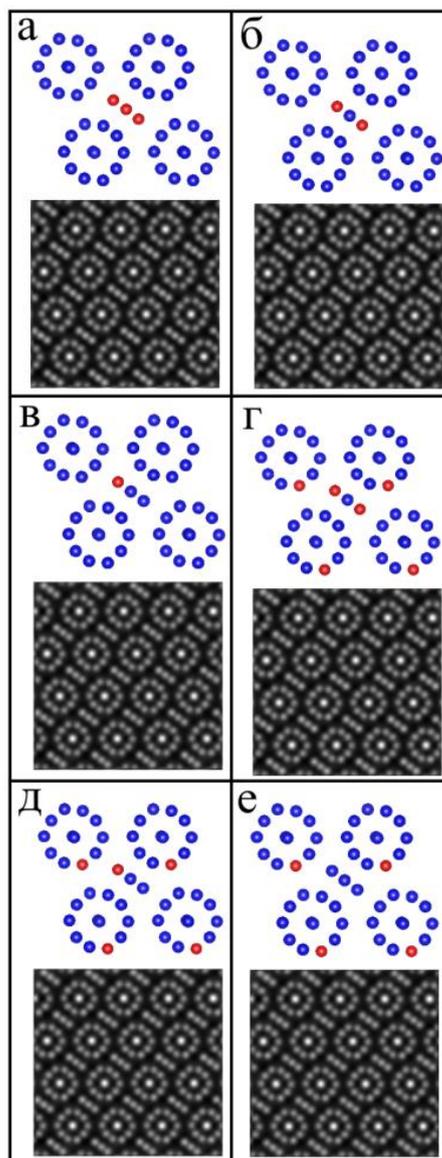


Рисунок 37. Схематичные изображения элементарных ячеек структурных модификаций карбида бора: а) $B_{12}(CCC)$, б) $B_{12}(CBC)$, в) $B_{12}(CBV)$, г) $B_{11}C(CBC)$, д) $B_{11}C(CBV)$, е) $B_{11}C(BBV)$ и соответствующие им моделированные иДФК изображения. Атомы бора обозначены синими сферами, углерода – красными.

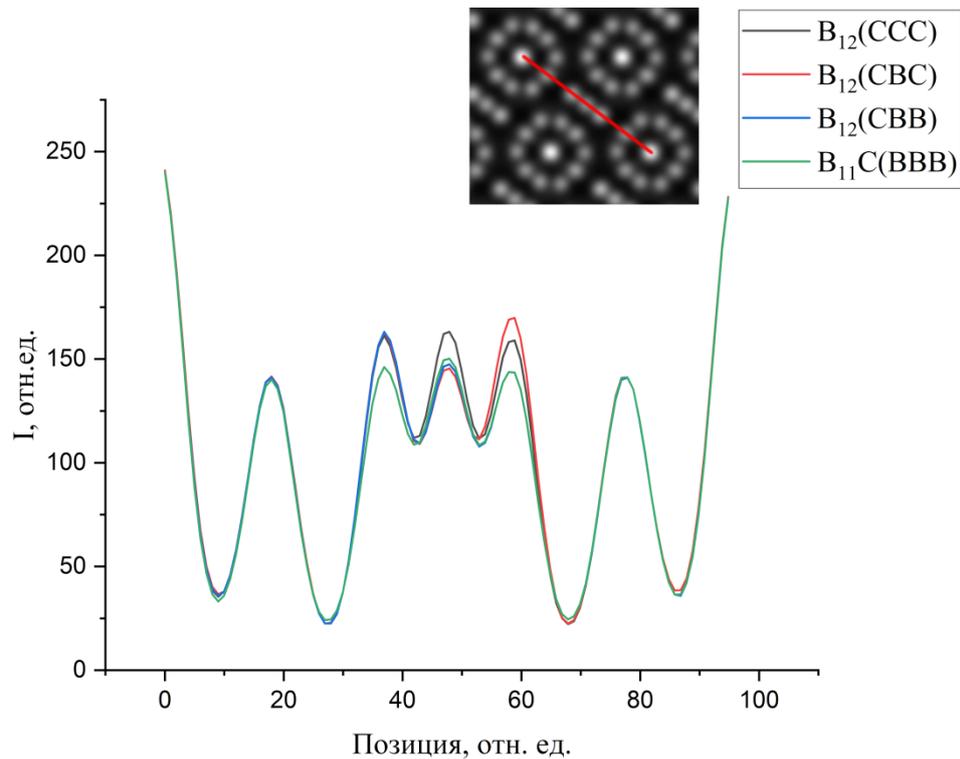


Рисунок 38. Профили интенсивности вдоль цепочки из трех атомов для структур $B_{12}(CCC)$, $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CBB)$ и $B_{11}C(BBB)$.

Для анализа колонок, находящихся в полярном положении икосаэдров, были построены профили для структур $B_{12}(CCC)$, $B_{11}C(CBC)$, $B_{11}C(CBB)$ и $B_{11}C(BBB)$, показанные на Рисунке 39. Стоит отметить, что при замене атомов бора в полярном положении атомами углерода направления $[100]$, $[010]$ и $[001]$ становятся неэквивалентными, и углерод может располагаться на изображениях как в центре, так и на периферии плоских проекций икосаэдров. Если замена происходит вдоль направления $[100]$, то на изображениях, полученных вдоль этого направления, атомы углерода будут находиться в центрах проекций икосаэдров, и такие колонки будут иметь чередующийся порядок атомов В и С, что осложнит расчет интенсивностей для этих колонок. В связи с чем, моделирование осуществлялось для ориентации вдоль направления $[001]$ или $[010]$ (эти два направления останутся эквивалентными), и колонки, состоящие из углерода, оставались на периферии проекций икосаэдров. В эксперименте поиск такого направления может быть осложнен ограничениями возможностей поворота на относительно большие углы и приготовлением поперечных сечений для анализа в ПЭМ. Все структуры, содержащие колонки углерода в полярном положении, демонстрируют

идентичную асимметричность на профиле интенсивности (Рисунок 39). Для структуры $V_{12}(CCC)$ интенсивности правого и левого плеча равны. При этом численное значение правого плеча этой структуры на 12% меньше, чем у остальных модификаций. Таким образом, распределение интенсивности соответствующее атому С в полярном положении не зависит от типа цепочки и легко может быть распознано по асимметрии относительно центра икосаэдра.

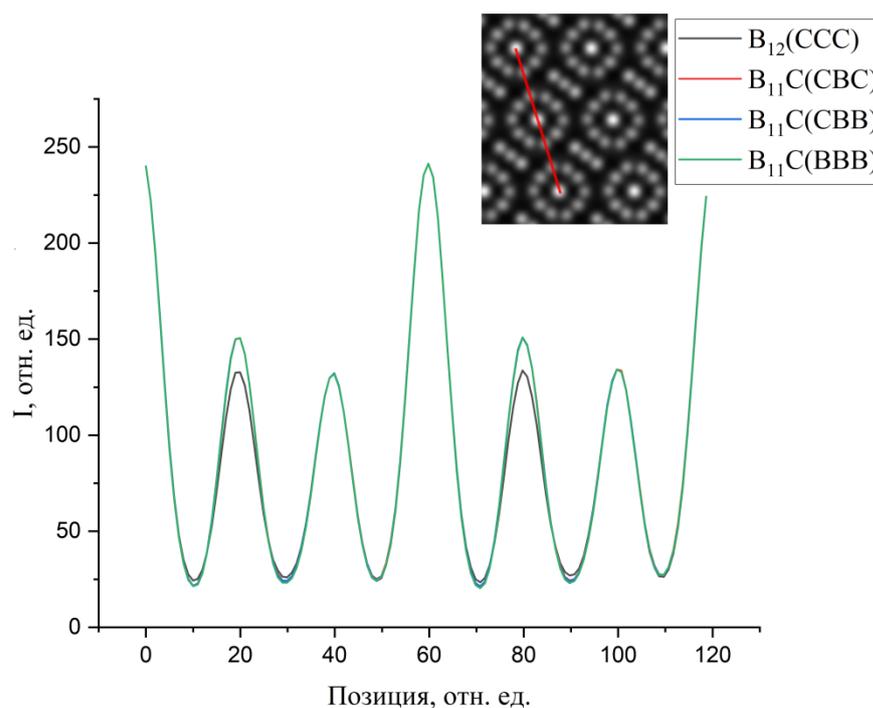


Рисунок 39. Распределения интенсивности вдоль атомов, расположенных в полярном положении икосаэдров для структур $V_{12}(CCC)$, $V_{11}C(CBC)$, $V_{11}C(CBV)$ и $V_{11}C(BBV)$.

Графики, приведенные на Рисунке 38 и Рисунке 39, позволяют сделать качественную оценку, однако, для количественного расчета этого недостаточно. Причина заключается в том, что они отображают интенсивность вдоль одной линии, в то время как на изображениях интенсивность, соответствующая конкретному атому, распределена по площади. Кроме того, такой подход не учитывает искажения, вносимые электронной оптикой микроскопа в наблюдаемые изображения.

Рассмотрим подробнее моделированные изображения структур $V_{12}(CCC)$ и $V_{11}C(CBC)$ и сформулируем более точный подход к их анализу. Для этого сравним

полные интенсивности рассеянных электронов колонками С и В в центре цепочек двух структур, а также колонок В и С в полярных положениях.

Указанные величины определяются параметрами пространственного распределения интенсивности рассеяния электронов, непосредственно связанной с пространственным распределением яркости на изображении кристаллов. В предположении, что распределение интенсивности рассеяния электронов колонкой атомов описывается двумерной функцией Гаусса, для наблюдаемого распределения получим:

$$I(r) = a_0 + \sum_{n=1}^N \left(a_n \exp\left(-\frac{(x-x_{0n})^2 + (y-y_{0n})^2}{2\sigma_n}\right) \right) \quad (15)$$

где a_0 – значение интенсивности фона, N – количество колонок включенных в рассмотрение, a_n – амплитуды распределения интенсивности в колонках, x_{0n} и y_{0n} – координаты центров колонок и σ_n – их дисперсии. При этом выражение для полной интенсивности рассеяния электронов колонкой с номером n имеет вид:

$$V_n = 2\pi a_n \sigma_n^2 \quad (16)$$

Входящие в выражение (15) интенсивность фона и параметры гауссианов найдены путем подгонки теоретического распределения (15) к экспериментально наблюдаемому распределению яркости изображения [165,166] нелинейным методом наименьших квадратов [167]. Как упоминалось ранее, получаемые изображения содержат искажения, связанные с электронной оптикой микроскопа, а выражение (15) их не учитывает. Перед началом процедуры подгонки параметров из экспериментального изображения необходимо выделить составляющую, независимую от настроек аппаратуры. В настоящей работе анализируются изображения, полученные в результате моделирования с известными параметрами микроскопа. Это позволило использовать для предварительной «очистки» изображения метод фильтрации по Тихонову [168].

Расчеты полных интенсивностей рассеяния электронов для двух положений колонок атомов структур $V_{12}(ССС)$ и $V_{11}С(СВС)$ представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета отношения полных интенсивностей рассеяния электронов колонками атомов В и С для структур $B_{12}(CCC)$ и $B_{11}C(CBC)$.

Положение колонки	Отношение V_C / V_B
Центр цепочки	1.12
Полярное	1.08

При линейной зависимости контраста иДФК изображений от Z соотношения V_C/V_B , показанные в Таблице 1, должны быть равны $Z_C/Z_B = 1.2$. Выполненный расчет показал значения на 7 и 10% меньше для двух разных позиций. Как уже неоднократно отмечалось, иДФК является приближением линейного метода ЦМ и его точность напрямую связана с точностью определения отклонения ЦМ, которая, в свою очередь, зависит от количества сегментов детектора, используемого для формирования иДФК изображений. В настоящей работе для получения иДФК контраста были использованы 4-х сегментные детекторы, несмотря на то, что уже существуют пиксельные, которые, безусловно, позволили бы значительно увеличить точность определения ЦМ. Однако ограничения вычислительных мощностей в настоящее время не позволяют в полной мере использовать их для формирования иДФК изображений [93].

3.2.2. Анализ экспериментальных иДФК изображений карбида бора

Экспериментальное иДФК ПРЭМ изображение карбида бора, синтезированного в исследовании описанном в параграфе 3.2, представлено на Рисунке 40а. Как и ожидалось, соотношение сигнал/шум в таком режиме значительно выше, чем для ВКТД ПРЭМ [121] (Рисунок 17) и различимы не только икосаэдры, но также цепочки и отдельные атомы. Одна из элементарных ячеек для наглядности раскрашена согласно классической B_4C структуре [62,63] $B_{12}(CCC)$

так, что атомы бора обозначены синим цветом, углерода – красным. Профили интенсивности вдоль двух различных цепочек (Рисунок 40б,в) и вдоль колонок в полярном положении (Рисунок 40г,д) демонстрируют неоднородность формируемого контраста. К примеру, интенсивность от центральной колонки в цепочке на Рисунке 40б меньше, чем интенсивность от соседних колонок на 7%, в то время как на профиле, показанном на Рисунке 40в, левое плечо показывает меньшую интенсивность, чем другие атомы цепочки также на 7%. Профили интенсивности от полярных атомов имеют как практически симметричное распределение относительно центра проекций икосаэдров (Рисунок 40г), так и выраженную асимметрию (Рисунок 40д). Интенсивность левого плеча на Рисунке 40д меньше, чем правого на 10%.

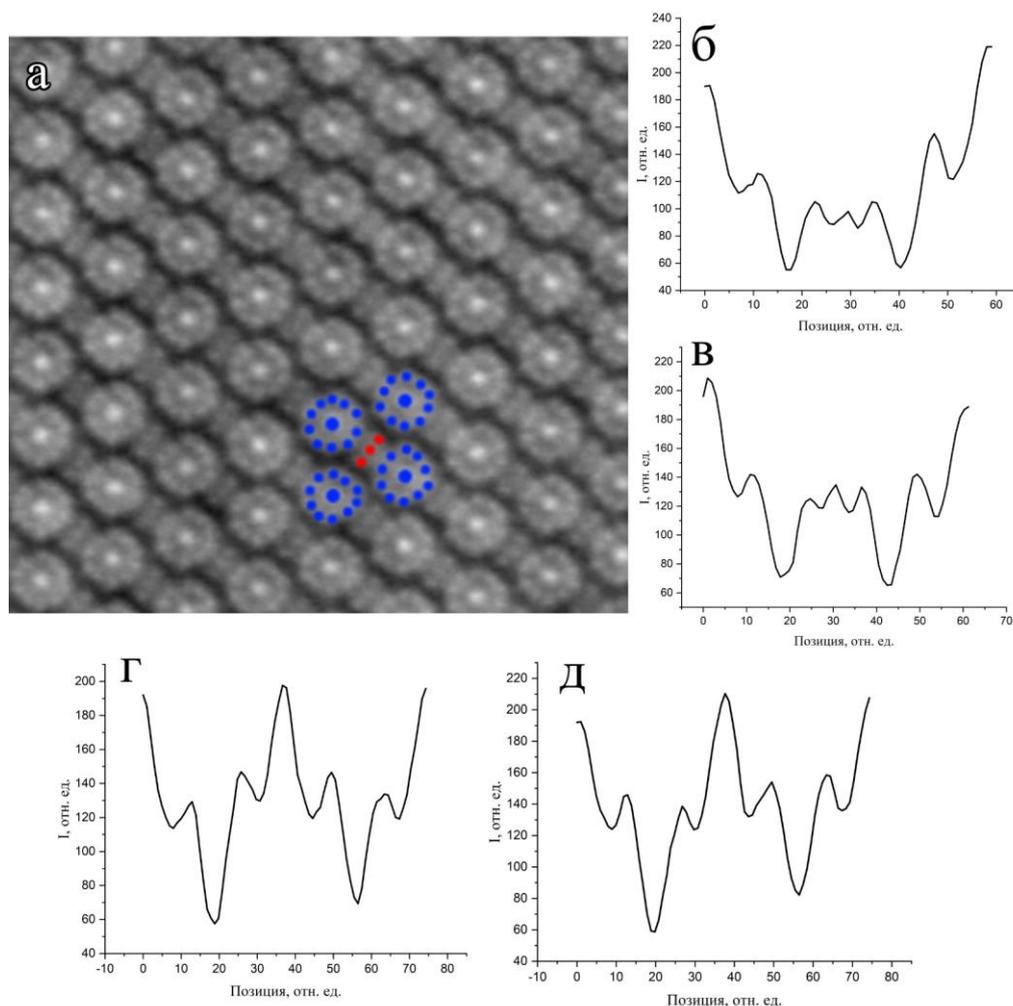


Рисунок 40. иДФК ПРЭМ изображение карбида бора. Элементарная ячейка раскрашена согласно структуре $B_{12}(C_{33})$ так, что синим обозначены атомы бора, красным – углерода; б, в) профили интенсивности вдоль двух различных цепочек и г, д) профили интенсивности различных атомных колонок в полярном положении.

Наблюдаемая разница интенсивности изображений различных атомных колонок оказалась немного ниже, чем ожидалось при моделировании. Более того, профили, построенные в разных участках, демонстрируют неоднородность контраста, которая не столь заметна, но проявляется на графиках (Рисунок 40б-д). Несмотря на то, что иДФК метод частично подавляет шум, стоит учитывать, что на экспериментальных изображениях добиться полного его уменьшения невозможно. Более того, образцы, исследуемые в ПРЭМ, могут содержать на поверхности различные аморфные загрязнения и нарушенный слой, которые, безусловно, будут влиять на формирующийся контраст. Современные методы очистки образцов

приготовленных в ФИП позволяют уменьшить толщину нарушенного слоя до субнанометровых размеров [169]. Вместе с тем, даже при малой (менее 1 нм) толщине нарушенного при подготовке образца слоя, для точного определения позиций бора и углерода, необходим набор изображений с возможно бóльшим количеством элементарных ячеек, полученных в разных участках образца с последующим анализом статистическими методами.

На основании моделирования и анализа экспериментальных изображений могут быть сформулированы несколько рекомендаций для исследования не только структурных модификаций карбида бора, но и любых материалов, содержащих легкие элементы методом иДФК ПРЭМ:

1. Толщина образца должна быть менее 10 нм;
2. Толщина нарушенного слоя и загрязнений должны быть менее 1 нм;
3. Для достоверности стоит получать несколько изображений с различных участков, включающих большое количество элементарных ячеек и анализировать их статистическими методами;
4. Увеличение количества сегментов детектора может повысить точность метода.

3.3. Частицы карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии

Метод лазерной абляции для получения сферических наночастиц карбида бора, используемых в бор-нейтронозахватной терапии, уже описывался в литературе [12,13,163], однако, во всех случаях использовались частицы бора, растворенные в углеродосодержащей диспергирующей среде. Как правило, в качестве такой среды выбирается этилацетат, хотя он и является токсичным. Повышение концентрации углерода, участвующего в реакции, может оказать положительное влияние на эффективность генерации наночастиц и снижение концентрации формируемой при этом борной кислоты, которая, как уже

отмечалось выше, вредна для человеческого организма. Добиться этого можно, используя объемные мишени спрессованного бора и углерода. В работе, описанной в настоящем параграфе, впервые был выполнен подробный структурный анализ вещества, формируемого при лазерной абляции мишени с компонентным составом BC_3 в воде, методами ПЭМ/ПРЭМ, электронной дифракции, ЭРМ и РФА.

3.3.1. Рентгенофазовый анализ

Профиль спектра РФА борсодержащих наночастиц показан на Рисунок 41. Позиции и отношения интенсивностей пиков свидетельствуют о присутствии в порошке фаз графита с пр. гр. $R\bar{3}m$ и рассчитанными параметрами решетки $a = b = 0.245$, $c = 0.682$ нм [170], карбида бора ($R\bar{3}m$, $a = 0.515$ нм, $\alpha = 65.545^\circ$) [62,63] и борной кислоты ($P\bar{1}$) [154]. К сожалению, из-за низкой концентрации порошка и, следовательно, плохого отношения сигнал/шум на дифрактограмме присутствуют только наиболее интенсивные пики – два из них для борной кислоты, этого недостаточно для определения шести параметров триклинной кристаллической решетки.

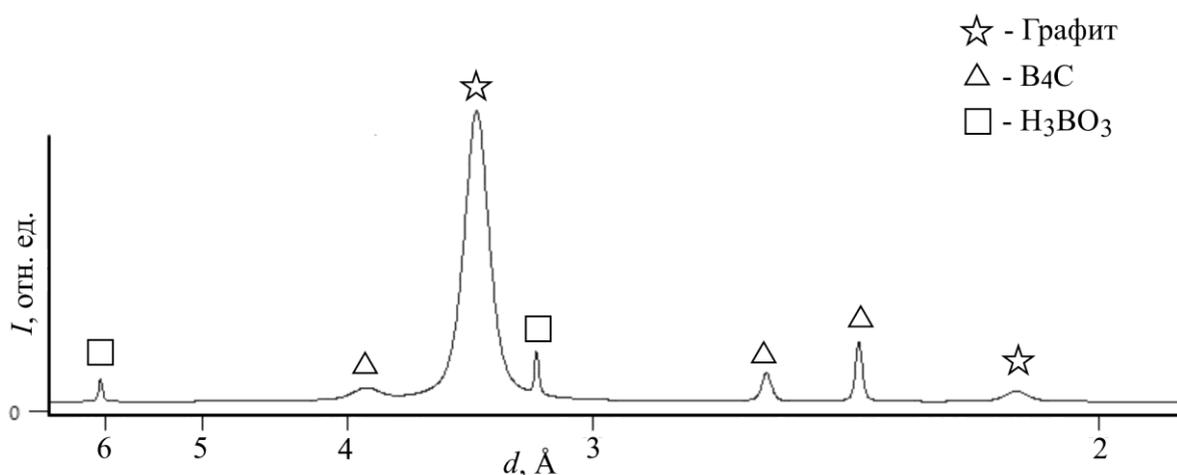


Рисунок 41. Профиль РФА-спектра порошка В–С. Пики, отмеченные звездой, принадлежат графиту; треугольником – B_4C ; квадратом – H_3BO_3 .

3.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

На Рисунке 42а представлены темнопольные ПРЭМ изображения, полученные с использованием ВКТД. На них отчетливо проявляются сферические частицы размером 0.01–2.5 мкм в окружении мелкодисперсной матрицы. Карта распределения элементов, построенная методом ПРЭМ/ЭРМ (Рисунок 42б), указывает на то, что сферические частицы состоят из бора и углерода (карбид бор), а частицы матрицы – из углерода и кислорода. Фракционный состав дисперсной системы округлых частиц карбида бора представлен на Рисунке 42в с максимумом распределения – 250–450 нм.

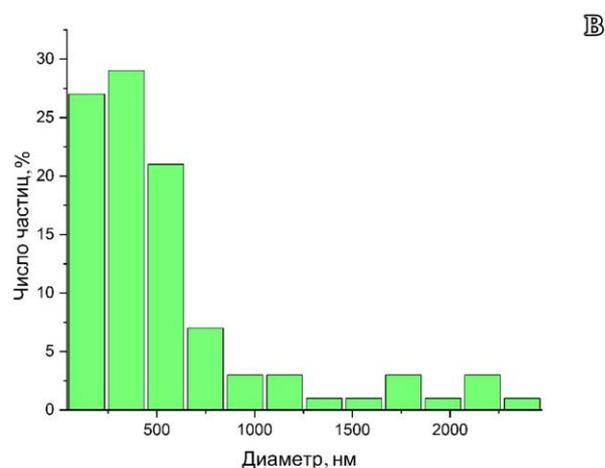
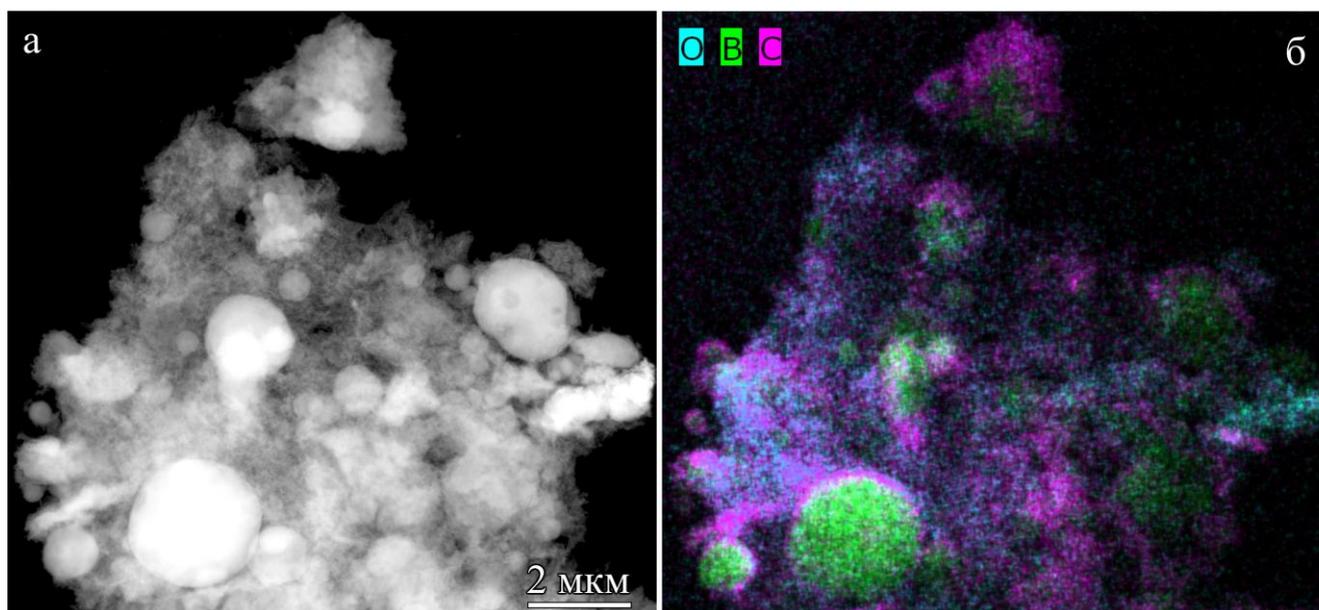


Рисунок 42. а) ВКТД-изображение сферических частиц в окружении мелкодисперсной матрицы и б) соответствующая этому участку карта распределения элементов; в) распределение сферических частиц по диаметрам.

Частицы диаметром более 0.3 мкм (Рисунок 43а) непрозрачны для электронов, поэтому детальные исследования проводили на частицах размером не более 100 нм. Одно из светлопольных ПЭМ-изображений сферической частицы карбида бора с малым увеличением представлено на Рисунке 43б. Особенности контраста свидетельствуют о присутствии доменных границ, причем однородность контраста в верхней части указывает на малые отклонения в ориентации доменов. Электронограммы от выделенной области, полученные от сферических частиц (одна из них представлена на Рисунке 43в), свидетельствуют о том, что их кристаллическая структура ромбоэдрическая и соответствует B_4C [62,63], что

согласуется с результатами РФА. Ось зоны представленной на Рисунке 43в электронограммы – $[\bar{1}01]$. Удвоение рефлексов на дальних порядках подтверждает предположения о доменной структуре выбранного участка с малоугловыми границами около 3° .

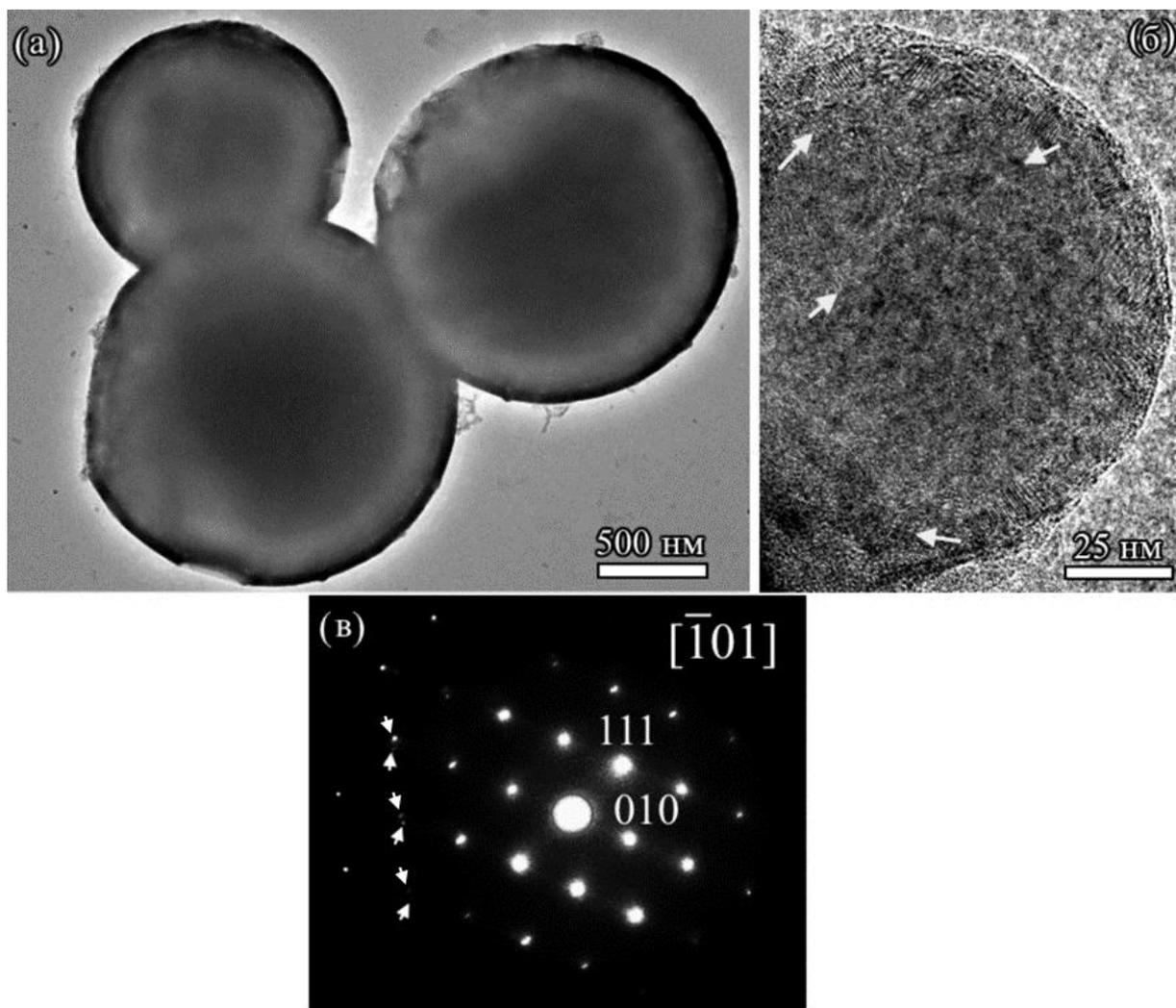


Рисунок 43. а) ПЭМ-изображения сферических частиц диаметром 1–1.5 мкм и б) диаметром 100 нм, стрелками показаны границы между доменами; в) дифракция от выделенной области, полученная от одной из частиц. Стрелками указаны удвоения рефлексов от разориентированных доменов.

ВРПЭМ изображение частицы представлено на Рисунке 44а. На её границах отчетливо видна оболочка толщиной ~ 10 нм. Периодичности плоскостей в оболочке (0.34 нм) и характер контраста показывают, что она представляет собой тонкий графитовый слой (Рисунок 44б). На внешней поверхности слоев можно различить образования толщиной 3–7 нм, которые, по-видимому, представляют

собой аморфный углерод. Увеличенное изображение кристаллической решетки представлено на Рисунке 44б. Оценка размеров периодичностей и углов между ними вместе с оценками, полученными из двумерного спектра Фурье, свидетельствует о том, что изображение получено вдоль кристаллографического направления [100] и на изображениях наблюдаются плоскости, параллельные (001) и (010), показанные на Рисунке 44в стрелками. Параллельно плоскости (001) наблюдаются ПДУ, отмеченные черными стрелками на Рисунке 44а. Помимо этого, отчетливо видна картина муара (отмечена белыми стрелками на Рисунке 44а), которая проявляется как широкие, темные, почти вертикальные полосы. На двумерном спектре Фурье, полученном от этого участка (Рисунок 44г), можно распознать удвоение рефлексов (отмечены белыми стрелками). Это указывает, что наряду с доменом, содержащим дефекты упаковки, присутствует еще один домен, развернутый относительно первого на 6.1° . Серая стрелка на Рисунке 44а,г указывает направление вектора Δg , проведенного между отмеченными рефлексами, а расстояние между ними соответствует периодичности муара в прямом пространстве. Расчет картины муара поворотного типа для такого угла показывает, что это наложение должно создавать картину с периодом 4.1 нм. Измерение непосредственно по изображению показывает близкое значение – 4.2 нм, что, учитывая точность измерений, объясняет формирование картины муара.

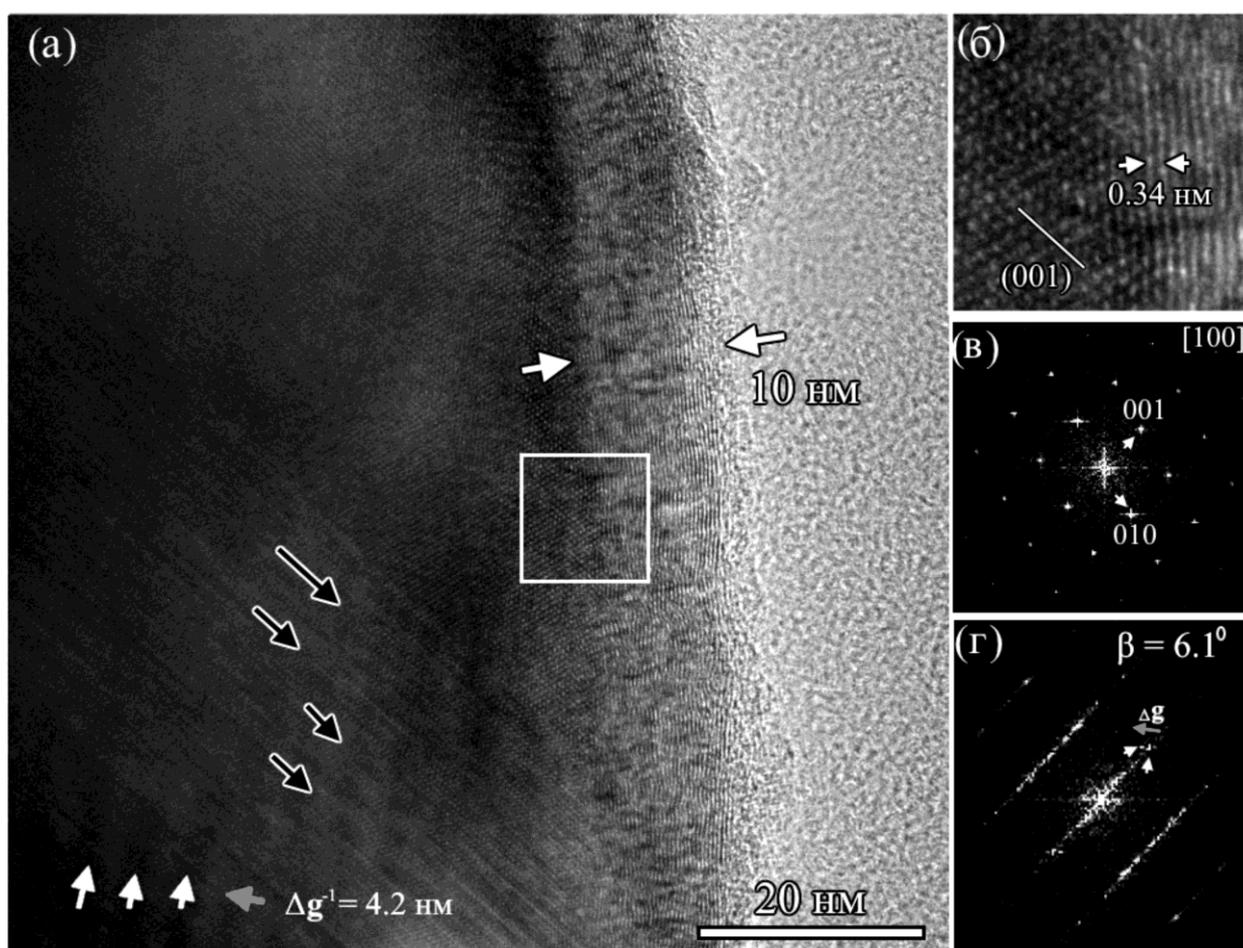


Рисунок 44. а) ВРПЭМ-изображение частицы со структурой ядро–оболочка. Плоские дефекты упаковки отмечены черными стрелками; картина муара – белыми; вектор Δg , указывающий направление, перпендикулярное муару – серой стрелкой; б) увеличенное изображение границы между оболочкой и ядром; в) двумерные спектры Фурье, полученные от области без дефектов и муара, г) от области муара. Расщепление одного из рефлексов отмечено белыми стрелками, а направление вектора Δg , проведенного между отмеченными рефлексами, – серой.

Количественные результаты ЭРМ, полученные от области ядра частицы, показали содержание бора в нем около 84%, углерода – 16%, что совпадает со стехиометрией B_4C (Рисунок 45). Вместе с тем, стоит учитывать вклад оболочки углерода, поэтому можно предположить, что содержание бора в частицах несколько выше. Несмотря на это, соотношение В/С укладывается в фазовую диаграмму карбида бора [76] (Рисунок 3).

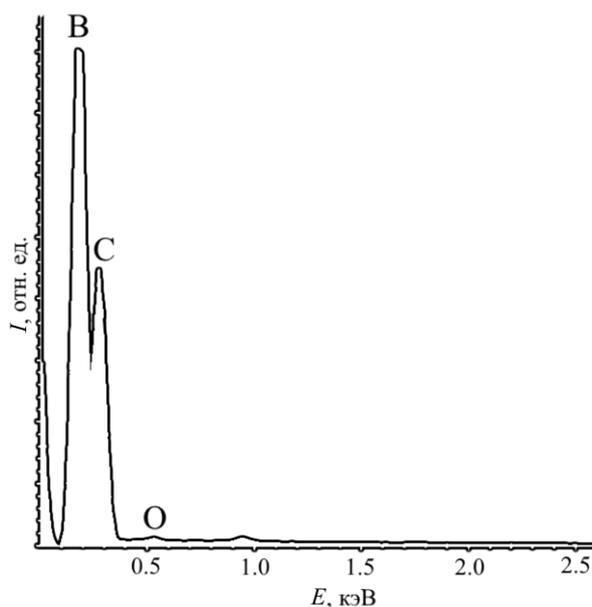


Рисунок 45. ЭРМ-спектр частицы со структурой ядро–оболочка.

3.3.3. Обсуждение результатов

Результаты РФА, ПЭМ/ПРЭМ и ЭРМ показали, что лазерная абляция BC_3 мишени приводит к формированию сферических частиц B_4C . РФА также свидетельствует об отсутствии β -фазы бора, а ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ не выявила присутствие аморфных частиц бора. Присутствие кристаллов борной кислоты в образце после лазерной абляции было подтверждено спектрами РФА. Кислород, заполняющий пространство между частицами B_4C , по всей видимости, относится к борной кислоте, а углерод – к графиту, который также формируется в реакции, согласно фазовой диаграмме [76]. Относительно крупный размер частиц карбида бора может быть связан с использованием сплошной мишени вместо растворенного порошка и большим временем облучения, так как частицы повторно попадали под лазерный луч и увеличивались в размерах согласно механизму, описанному в [163]. Хотя, преимущественно, частицы карбида бора сохраняют меньший размер (0.25–0.45 мкм), чем частицы, получаемые в восстановительных реакциях (0.5–5 мкм) [156–160]. Отличие механизма формирования частиц в

представленном эксперименте в том, что углерод изначально находился в объеме расплавленной капли вещества, а не появлялся в результате декомпозиции диспергирующей среды. Можно предположить, что кристаллизация начинается на внешней поверхности частицы, т.е. снаружи к центру. На поверхности расплава появляются кристаллические зародыши ромбоэдрического карбида бора, разориентированные друг относительно друга. Эти зародыши разрастаются к центру и, вероятно, «выдавливают» излишки углерода как на поверхность частиц, так и в их объем. Можно также предположить, что углерод диффундирует по границам кристаллических доменов и вносит вклад в формирование углеродной оболочки. Отметим, что формирование такой оболочки может иметь положительный эффект для увеличения биосовместимости частиц [162].

Таким образом, использование углеродосодержащих мишеней бора при их лазерной абляции в воде способствует формированию частиц карбида бора с ромбоэдрической структурой B_4C . Описанный способ сам по себе не решает проблемы, связанной с формированием борной кислоты, однако позволяет снизить токсичность производства за счет исключения этилацетата. Отсутствие углерода в буферной среде полностью компенсируется образованием свободного углерода из мишени BC_3 , который также формирует графитовую оболочку. Полученные результаты открывают перспективы выбора буферной среды без углерода, ограничивая её выбор условиями минимизации содержания кислорода, участвующего в реакции.

3.4. Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al-Cu-Fe с декагональными квазикристаллами

Представленная в настоящем параграфе часть работы была направлена на получение на базе известных композиций системы Al-Cu-Fe с содержанием алюминия порядка 60-74 ат.% [23,24,27,171], многофазного сплава с высоким

содержанием алюминия (выше 80 ат %) и квазикристаллической составляющей. Вместе с тем, работа оказалось полезной с точки зрения отработки методик исследования и описания квазикристаллов.

3.4.1. Растровая электронная микроскопия

На РЭМ изображении, полученном регистрацией обратно рассеянных электронов, видна неоднородность ленты (Рисунок 46). Область «1» выглядит относительно плотной и не содержит пор, в то время как область «2» состоит из пластинчатых, линейчатых, и округлых (указаны стрелками) частиц, размерами до 2 мкм. Образец для ПЭМ/ПРЭМ и ЭРМ был подготовлен из этой области, так как предполагалось, что она может содержать квазикристаллическую фазу. При таком режиме съемки контраст изображений зависит от Z , что позволяет предположить, что участки, проявляющие светлый контраст – интерметаллиды, серый – Al.

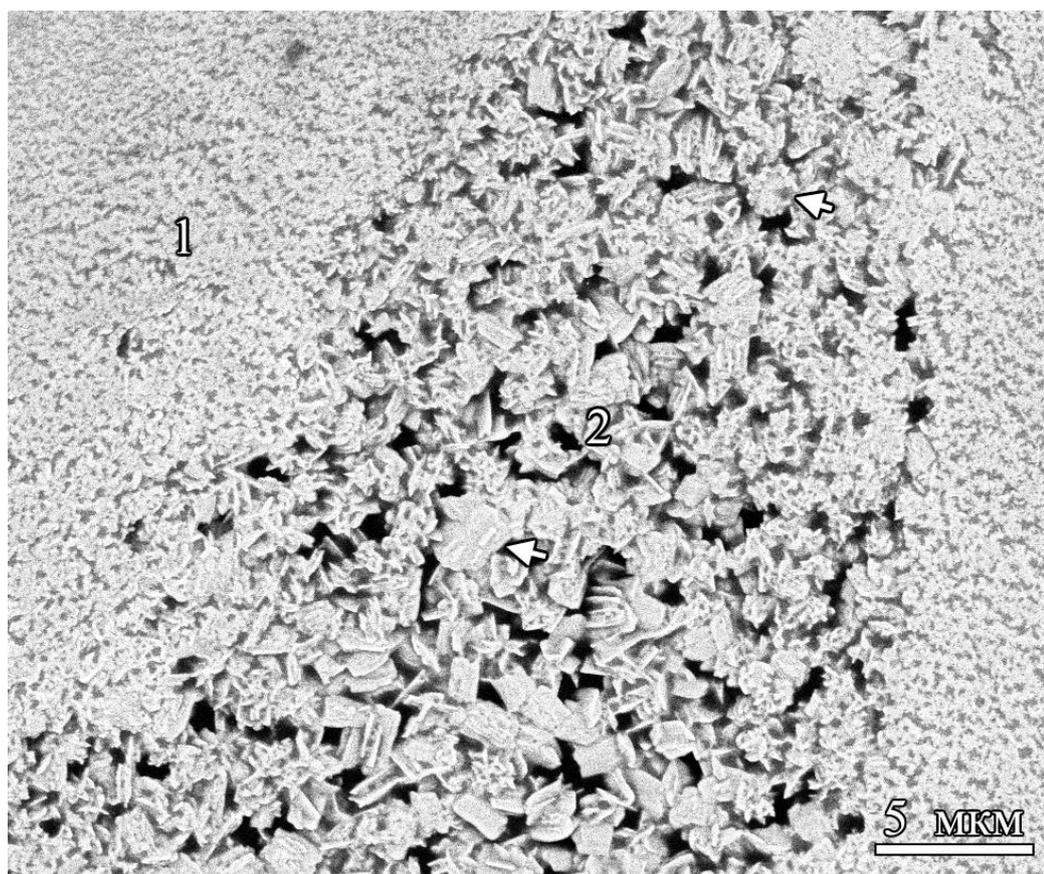


Рисунок 46. РЭМ изображение ленты сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$, полученное при регистрации обратно рассеянных электронов. Цифрами отмечены участки с разной микроструктурой, стрелками – округлые частицы.

3.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия

ПРЭМ ВКТД изображение представлено на Рисунке 47а. Для защиты поверхности образца перед подготовкой методом FIB напылялся слой платины. На изображении собственно образца, основываясь на различиях в контрасте и картах распределения элементов ЭРМ (Рисунок 47г-е), можно выделить три различных участка (отмечены цифрами на Рисунке 47а). Первый, наиболее темный, содержит преимущественно Al. Второй состоит, в основном, из Fe и Al и имеет слабо выраженную на изображении ромбическую огранку (отмечена пунктирными линиями). Третий участок содержит Al, Cu и Fe и не имеет кристаллической

огранки. Электронограммы, полученные от участков 1 (Рисунок 47б) и 2 (Рисунок 47в) однозначно соответствуют Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), наблюдаемому вдоль кристаллографического направления $[101]$ и $Al_{13}Fe_4$ (пр. гр. C_12/m_1), наблюдаемому в оси зоны $[010]$ соответственно.

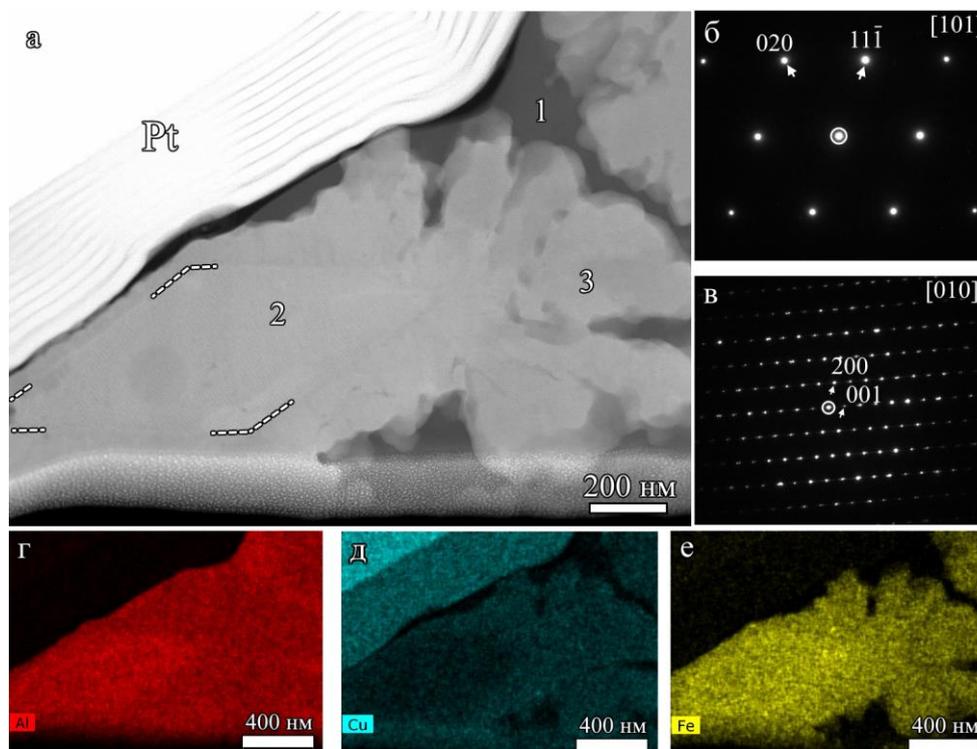


Рисунок 47. а) ПРЭМ ВКТД изображение ленты сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$; б, в) электронограммы участков отмеченных цифрами 1 и 2 соответственно; г-е) карты распределения элементов ЭРМ.

На электронограмме, полученной от участка 3 (Рисунок 48), наблюдается ось симметрии 10 порядка и отсутствует трансляционная симметрия. Это однозначно свидетельствует, что участок 3 является квазикристаллической фазой, а направление, вдоль которого получена наблюдаемая электронограмма может быть обозначено как $[00001]$. Наиболее яркий рефлекс индексируется как (13420) [39,56,57]. Вместе с тем, стоит отметить, что электронограмма получена при освещении образца параллельным электронным пучком, и такие электронограммы обладают центральной симметрией. В связи с этим, ось симметрии 10 порядка будет наблюдаться как для ДК, так и для икосаэдрического квазикристалла. Для определения симметрии наблюдаемой фазы дополнительно были получены электронограммы вдоль направлений, расположенных под углом 90° относительно

[00001], отмеченных на Рисунке 48 буквами Р и D (Рисунок 49). Наличие периодичности вдоль c^* исключает предположение об икосаэдрической структуре и позволяет сделать заключение о присутствии ДК. Погасание рефлексов с $h_5 = \pm 2, \pm 6, \pm 10$ на обеих электронограммах (Рисунок 49), а также нечетных рефлексов на электронограмме Р позволяет идентифицировать точечную группу симметрии как $10\bar{m}$ и пятимерную пространственную группу как $P10_5mc$ [44,57].

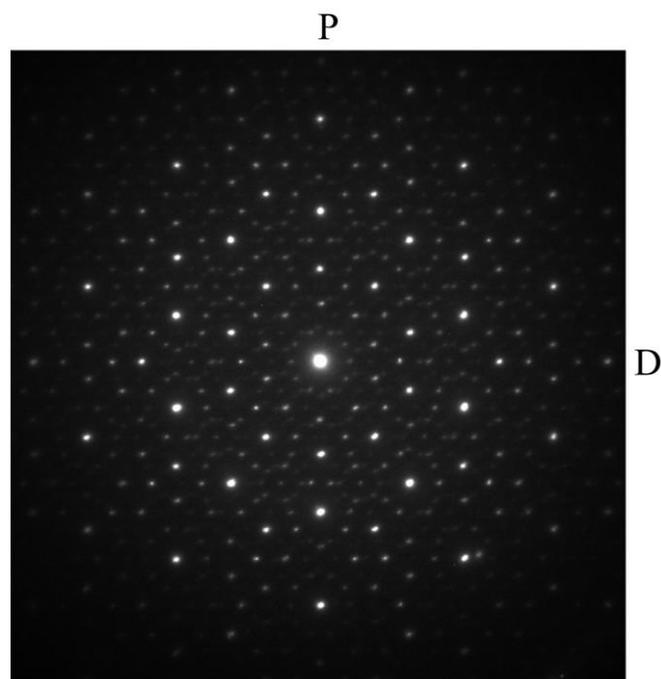


Рисунок 48. Электронограмма ДК (участок 3 на Рисунке 47а), полученная вдоль направления [00001].

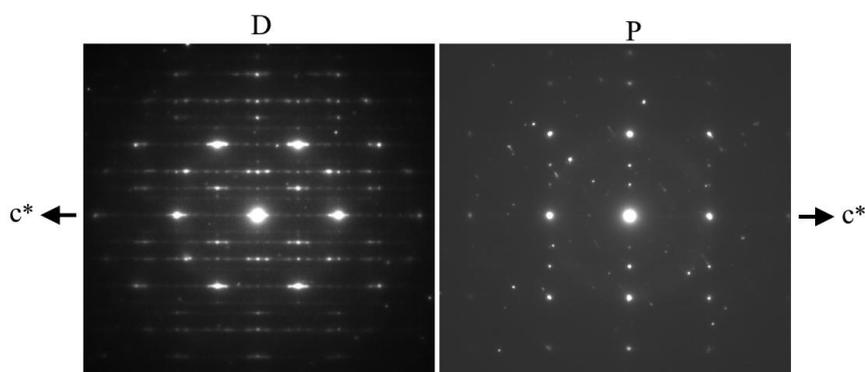


Рисунок 49. Электронограммы ДК, полученные вдоль направлений, расположенных под углом 90° относительно [00001].

Результаты количественного ЭРМ анализа всех трех участков приведены в Таблице 2, но стоит учитывать влияние флуоресценции меди, так как при приготовлении образец был закреплен на медное полукольцо.

Таблица 2. Содержание (в ат%) легирующих элементов сплава в отдельных фазовых составляющих, полученное методом ЭРМ

	Al	Cu	Fe
Al	95.9	4.1	0
$Al_{13}Fe_4$	69.6	8.1	22.3
ДК	65.5	14.5	20

3.4.3. Рентгенофазовый анализ

Спектр РФА ленты сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ показан на Рисунок 50. Пики, отмеченные цифрами, описаны в Таблице 3. Наиболее интенсивные максимумы могут быть идентифицированы как принадлежащие Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) PDF#00-001-1179. Другая часть пиков была отнесена к $Al_{13}Fe_4$ (пр. гр. $C12/m1$) PDF#00-029-0042, Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$) PDF#00-002-1309, $Al_{23}CuFe_4$ (пр. гр. $Cmc21$) PDF#00-028-0010. Пики, отмеченный цифрами 7, 8, 13, 15, были проиндексированы как ДК с использованием пяти-индексной системы, предложенной Ямомото [39,56,57].

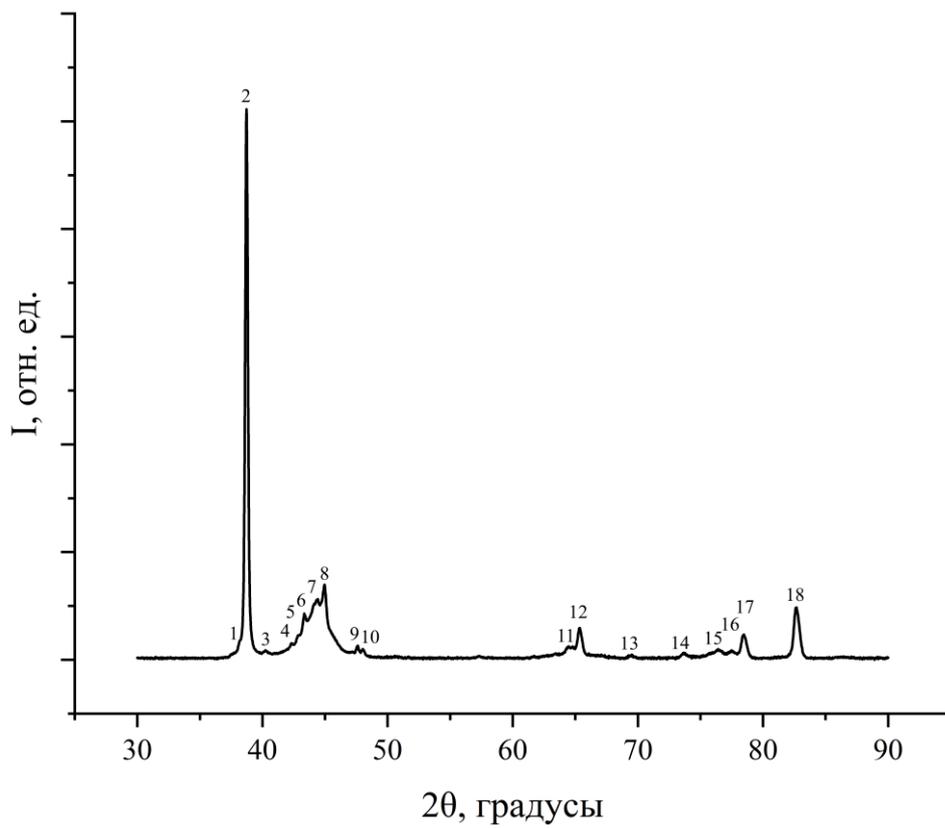


Рисунок 50. РФА спектр ленты сплава $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$. Рефлексы обозначенные цифрами описаны в Таблице 3.

Таблица 3. Параметры и результаты расшифровки спектра РФА

	2θ , градусы	d , нм	I , относительные единицы	Al	$Al_{13}Fe_4$	Al_2Cu	$Al_{23}CuFe_4$	ДК
1	38.15	0.236	2.0		330	211		
2	38.69	0.233	100	111				
3	40.36	0.223	0.8				311	
4	42.27	0.214	0.8		$\bar{5}15$		222	
5	42.81	0.211	1.1			112		
6	43.30	0.209	3.3		$\bar{6}23$			
7	44.15	0.205	0.8		025		312	
	44.33	0.204	8.8	200	423			00008
8	44.93	0.202	6.3		040		114	13420
9	47.55	0.191	2.66		333	310		
10	48.00	0.189	1.92		$\bar{5}16$			
11	64.34	0.145	0.8		245			
	64.73	0.144	1.2		$\bar{6}45$			
12	65.31	0.143	4.9	220				
13	69.43	0.135	0.2			420		25525
14	73.61	0.129	0.8		11 0 1	402		
15	76.31	0.125	1.2					15630
16	77.51	0.123	0.9			332		
17	78.41	0.122	4.5	311			530	
18	82.86	0.117	10.6	222				

Каждый вектор в обратном пространстве ДК определяется как $\mathbf{h} = \sum_{j=0}^5 h_j \mathbf{d}_j^*$, где \mathbf{d}_j^* - единичный вектор декагональной элементарной ячейки в обратном пространстве. Если известны значения h_j , то для определения длины вектора \mathbf{h}

необходимо разложить \mathbf{d}_j^* по прямоугольному пятимерному базису \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, \dots, 5$):

$$\mathbf{d}_j^* = \sum_j M_{ij}^{-1} \mathbf{a}_j,$$

$$M^{-1} = \frac{a^*}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} c_1 & s_1 & c_2 & s_2 & 0 \\ c_2 & s_2 & c_4 & s_4 & 0 \\ c_3 & s_3 & c_1 & s_1 & 0 \\ c_4 & s_4 & c_3 & s_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5}c^*/a^* \end{pmatrix} \quad (17),$$

где $c_j = \cos(2\pi j/5)$, $s_j = \sin(2\pi j/5)$ ($j = 1, 2, \dots, 4$), $a^* = 1/a$, $c^* = 1/c$. Таким образом, для каждого \mathbf{h} мы получаем его проекции на \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, \dots, 5$), и его длина может быть найдена по стандартной теореме Пифагора. По измеренным с помощью РФА значениям $|\mathbf{h}|$ и соответствующим им значениям индексов h_j были рассчитаны параметры пятимерной декагональной элементарной ячейки: $a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм.

Исследования проведенные методами ПЭМ/ПРЭМ, электронной дифракции и ЭРМ согласуются с результатами РФА о присутствии в сплаве фаз Al, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ и ДК. Фазы Al_2Cu и $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ в ПЭМ/ПРЭМ не наблюдались, что, вероятно, связано с неоднородностью ленты и локальностью метода.

Таким образом, метод спиннингования позволил получить сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$ в виде ленты с повышенным содержанием Al (82 ат.%), который представляет собой смесь фаз: твердый раствор на основе Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и интерметаллиды четырех типов - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C12/m1$), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$), $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ (пр. гр. $Cmc21$) и ДК (пр. гр. $P10_5mc$). Впервые обнаружена декагональная квазикристаллическая фаза и определены её пространственная группа ($P10_5mc$) и параметры пятимерной элементарной ячейки ($a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм) в закаленном сплаве с повышенным содержанием алюминия 82 ат.% . Благодаря высокой концентрации Al и наличию квазикристаллической фазы такой материал может обладать уникальными свойствами и быть востребован в авиационной и космической технике.

Вместе с тем, были отработаны методики обнаружения квазикристаллов, идентификации их многомерной пространственной группы и уточнения параметров элементарной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа, посвященная определению кристаллической и дефектной структуры, а также морфологических особенностей карбида бора, была выполнена в четыре этапа. Первая часть исследования была направлена на изучение материала, состоящего из бора и углерода, полученного при разложении М-карборана при 7 ГПА и 1200 К. Методами РЭМ, РФА, ПЭМ/ПРЭМ, электронной дифракции и ЭРМ было установлено:

1. Частицы формируемого в такой реакции порошка, преимущественно, имеют форму пятиконечных звезд и РШ размерами 5-15 мкм.
2. РФА, метод электронной дифракции и ЭРМ показали, что эти частицы являются ромбоэдрическими карбидами бора с пространственной группой $R\bar{3}m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 5.25 \text{ \AA}$, $\alpha = 65.59^\circ$.
3. Согласно результатам ВРПЭМ и электронной дифракции, частицы в форме звезд и РШ формируются за счет многократного циклического двойникования, стимулирующими факторами которого являются высокое давление и температура. В процессе образования кристаллы карбида бора, преимущественно, ограняются плоскостями $\{100\}$ и стремятся снизить свободную энергию Гиббса за счет уменьшения площади поверхности. Многогранником, обладающим наименьшей площадью поверхности и удовлетворяющим условиям по выбору плоскостей огранки и количеству двойников, является РШ. При замыкании кристалла возникает угловой избыток, который способствует образованию границ двойникования высоких порядков.

Впервые методом иДФК ПРЭМ получены изображения карбида бора, на которых различимы отдельные атомы. Во второй части работы на основании этих изображений и компьютерного моделирования, аттестованы перспективы использования иДФК ПРЭМ для определения позиций атомов бора и углерода в элементарной ячейке карбида бора. Оказалось, что метод может применяться для

такой задачи, но с соблюдением определенных требований: толщина образцов должна быть менее 10 нм, толщина нарушенного слоя и аморфных загрязнений должна быть менее 1 нм, анализ следует выполнять на основании большого количества изображений, полученных в разных участках.

В третьей части проведено комплексное морфологическое и структурное исследование вещества, полученного методом лазерной абляции мишени BC_3 в воде. В такой реакции, согласно результатам РФА, ПЭМ/ПРЭМ, ЭРМ и электронной дифракции, формируются сферические частицы карбида бора (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 0.515$ нм, $\alpha = 65.545^\circ$) размерами 0.01–2.5 мкм, окруженные графитовой оболочкой, а также борная кислота (H_3BO_3). Впервые предложен механизм формирования таких частиц с диффузией углерода из их объема на поверхность. Полученный таким способом карбид бора может применяться в качестве препарата для бор-нейтронозахватной терапии.

В образцах, содержащих бор и углерод, предполагалась вероятность обнаружения икосаэдрической фазы, в связи с чем, в заключительной части была представлена работа нацеленная на отработку методов описания квазикристаллов. Для этого, с помощью РЭМ, РФА, ПЭМ/ПРЭМ, электронной дифракции и ЭРМ, был изучен сплав $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$, полученный методом спиннингования. Проведенные исследования показали, что его состав после высокоскоростной закалки представляет собой смесь фаз: твердый раствор на основе Al (П.Г. $Fm\bar{3}m$) и четыре интерметаллида разных типов: $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (пр. гр. $C12/m1$), Al_2Cu (пр. гр. $I4/mcm$), $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ (пр. гр. $Cmc21$) и ДК (пр. гр. $P10_5mc$). Для ДК были также определены параметры пятимерной элементарной ячейки: $a = 0.45$ нм, $c = 1.63$ нм. Таким образом, в закаленном сплаве с повышенным содержанием алюминия (82 ат.%) впервые обнаружена декагональная квазикристаллическая фаза и аттестованы ее кристаллографические параметры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории электронной микроскопии и центра коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» за бесценные консультации и помощь в отработке методик, а также за возможность выполнения исследований на современном оборудовании. Отдельно, стоит поблагодарить Филоненко В.П., Зиброва И.П. и Бармину Е.В. за предоставленные образцы, а также Иванову А.Г., Роддатиса В.В., Бондаренко В.И., Зинина П.В. и Волошина А.Э. за помощь в проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов. Глубокую признательность хотелось бы выразить научному руководителю Васильеву А.Л. за точную постановку задач, ценные рекомендации и внимание, проявленное к работе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВКТД** – высокоугловой кольцевой темнопольный детектор
- ВРПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- ДК** – декагональный квазикристалл
- ДОРЭ** – дифракция обратно рассеянных электронов
- ДСП** – дифракция в сходящемся пучке
- ДФК** – дифференциальный фазовый контраст
- иДФК** – интегрированный дифференциальный фазовый контраст
- ИК** – инфракрасная спектроскопия
- иЦМ** – интегрированный центр масс
- КРС** – комбинационное рассеяние света
- КЧ** – координационное число
- ПДУ** – плоские дефекты упаковки
- ПРЭМ** – просвечивающая растровая электронная микроскопия
- ПШУ** – плотная шариковая упаковка
- ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- РШ** – ромбический шестидесятигранник
- СХПЭЭ** – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- ФИП** – фокусированный ионный пучок
- ЦМ** – центр масс
- ЭРМ** – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Pavlov, I. The rhombic hexecontahedron boron carbide microcrystals – crystal structure analysis / I. Pavlov, A. Ivanova, V. Filonenko, I. Zibrov, A. Voloshin, P. Zinin, A. Vasiliev // *Scripta Materialia*. - 2023. - Vol. 222. - P. 115023.
- A2. Павлов, И. Возможности современной просвечивающей растровой электронной микроскопии в исследованиях карбидов бора / И. Павлов, В. Бондаренко, А. Васильев // *Кристаллография*. - 2023. - Т. 68. - № 1. - С. 153-159.
- A3. Pavlov, I. Production of Spherical Boron-Carbide Particles Encapsulated in a Graphite Shell / I. Pavlov, E. Barmina, M. Zhilnikova, G. Shafeev, P. Zinin, V. Filonenko, A. Vasiliev // *Nanobiotechnology Reports*. - 2022. - Vol. 17. - № 3. - P. 290-296.
- A4. Павлов, И. Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al–Cu–Fe с декагональными квазикристаллами / И. Павлов, Н. Бахтеева, А. Головин, Е. Тодорова, Т. Чуева, А. Васильев // *Кристаллография*. 2023. Т. 68, № 1. С. 114-119.

СПИСОК ТЕЗИСОВ КОНФЕРЕНЦИЙ

- A5. Pavlov, I. The possible mechanisms of the formation of the starshaped pentagonal boron carbide microcrystals / I. Pavlov, A. Ivanova, P. Zinin, V. Filonneko, A. Vasiliev // *IUCr High-Pressure Workshop*. – Novosibirsk, 2021. - P. 92.
- A6. Pavlov I. The mechanism of formation microcrystals with five-fold symmetry / I. Pavlov, A. Ivanova, V. Filonenko, A. Voloshin, P. Zinin, A. Vasiliev

// XXIX Российская конференция по электронной микроскопии. – Онлайн, 2022. - С. 55-56.

- A7. Павлов, И. Получение сферических нано-частиц карбида бора, инкапсулированных в графитовую оболочку / И. Павлов, П. Зинин, Е. Бармина, Г. Шафеев, А. Васильев // ARMIP. – Астрахань, 2021. - Т. 14. - С. 50-51.
- A8. Павлов, И. Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al-Cu-Fe с декагональными квазикристаллами / И. Павлов // Физико-химия и технология неорганических материалов – XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва, 2022. - С. 63-64.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domnich, V. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress / V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2011. - Vol. 94 - № 11. - P. 3605–3628.
2. Thévenot, F. Boron carbide—A comprehensive review / F. Thévenot // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 1990. - Vol. 6 - № 4. - P. 205–225.
3. Chen, M. / M. Chen, J.W. McCauley, K.J. Hemker // *Science.* - 2003. - Vol. 299 - № 5612. - P. 1563–1566.
4. Ghosh, D. Dynamic Indentation Response of Fine-Grained Boron Carbide / D. Ghosh, G. Subhash, T.S. Sudarshan, R. Radhakrishnan, X.-L. Gao // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2007. - Vol. 90 - № 6. - P. 1850–1857.
5. Madhav, R.K. Enhanced mechanical properties of nanocrystalline boron carbide by nanoporosity and interface phases / R.K. Madhav, J.J. Guo, Y. Shinoda, T. Fujita, A. Hirata, J.P. Singh, J.W. McCauley, M.W. Chen // *Nat. Commun.* - 2012. - Vol. 3 - № 1. - P. 1052.
6. Reddy, K.M. Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide / K.M. Reddy, P. Liu, A. Hirata, T. Fujita, M.W. Chen // *Nat. Commun.* - 2013. - Vol. 4 - № 1. - P. 2483.
7. Brook, R.J. Concise encyclopedia of advanced ceramic materials / R. J. Brook, R.W. Cahn, M.B. Bever. - New York: Pergamon Press, - 1991. - P. 588.
8. Ashbee, K.H. Defects in boron carbide before and after neutron irradiation / K.H. Ashbee // *Acta Metall.* - 1971. - Vol. 19 - № 10. - P. 1079–1085.
9. Bai, H. Thermo-physical properties of boron carbide reinforced copper composites fabricated by electroless deposition process / H. Bai, N. Ma, J. Lang, Y. Jin, C. Zhu, Y. Ma // *Mater. Des.* - 2013. - Vol. 46. - P. 740–745.
10. Sankaranarayanan, S. Effect of nanoscale boron carbide particle addition on the microstructural evolution and mechanical response of pure magnesium / S. Sankaranarayanan, R.K. Sabat, S. Jayalakshmi, S. Suwas, M. Gupta // *Mater. Des.*

- 2014. - Vol. 56. - P. 428–436.
11. Barth, R.F. Boron Neutron Capture Therapy for Cancer without damaging normal tissues in the process / R.F. Barth, A.H. Soloway, R.G. Fairchild // *Sci. Am.* - 1990. - Vol. 263 - № 4. - P. 100–107.
 12. Mortensen, M.W. Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy / M.W. Mortensen, P.G. Sørensen, O. Björkdahl, M.R. Jensen, H.J. Gundersen, T. Bjørnholm // *Appl. Radiat. Isot.* - 2006. - Vol. 64 - № 3. - P. 315–324.
 13. Ishikawa, Y. Boron carbide spherical particles encapsulated in graphite prepared by pulsed laser irradiation of boron in liquid medium / Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki // *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - Vol. 91 - № 16. - P. 161110.
 14. Filonenko, V. Synthesis of Star-Shaped Boron Carbide Micro-Crystallites under High Pressure and High Temperatures / V. Filonenko, P. Zinin, I. Zibrov, A. Anokhin, E. Kukueva, S. Lyapin, V. Fominski // *Crystals.* - 2018. - Vol. 8 - № 12. - P. 448.
 15. Fu, X. Fivefold twinned boron carbide nanowires / X. Fu, J. Jiang, C. Liu, J. Yuan // *Nanotechnology.* - 2009. - Vol. 20 - № 36. - P. 365707.
 16. Kimura, K. Crystalline structures as an approximant of quasicrystal and distortion of B 12 icosahedron in boron-rich solids: Search for semiconducting quasicrystal / K. Kimura, A. Hori, H. Yamashita, H. Ino // *Phase Transitions.* - 1993. - Vol. 44 - № 1–3. - P. 173–182.
 17. Weygand, J.L. Model of a covalent pure boron quasi crystal / J.L. Weygand // *C. R. Acad. Sci. Ser. II.* - 1995. - Vol. 320. - P. 255–257.
 18. Werheit, H. On the electronic properties of icosahedral quasicrystals / H. Werheit, R. Schmechel, K. Kimura, R. Tamura, T. Lundström // *Solid State Commun.* - 1996. - Vol. 97 - № 2. - P. 103–107.
 19. Tsai, A.P. Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System / A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1987. - Vol. 26 - № Part 2, No. 9. - P. L1505–L1507.
 20. Audier, M. Perfect and modulated quasicrystals in the system Al–Fe–Cu / M.

- Audier, Y. Bréchet, M. De Boissieu, P. Guyot, C. Janot, J.M. Dubois // *Philos. Mag. B.* - 1991. - Vol. 63 - № 6. - P. 1375–1393.
21. Zhang, Z.A. quasicrystalline transition state in an annealed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy / Z.A. Zhang, N.C. Li, K. Urban // *J. Mater. Res.* - 1991. - Vol. 6 - № 2. - P. 366–370.
 22. Ishimasa, T. Quasicrystal structure in Al–Cu–Fe annealed alloy / T. Ishimasa, Y. Fukano, M. Tsuchimori // *Philos. Mag. Lett.* - 1988. - Vol. 58 - № 3. - P. 157–165.
 23. Шалаева, Е.В. Планарные дефекты икосаэдрической фазы в квазикристаллообразующих сплавах AlCuFe / Е.В. Шалаева, А.Ф. Прекул, С.З. Назарова, В.В. Хиллер // *Физика твердого тела.* - 2012. - Т. 54 - № 4. - С. 657–665.
 24. Шалаева, Е.В. Ламельная структура и наномеханические свойства квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe / Е.В. Шалаева, Ю.В. Чернышев, Е.О. Смирнова, С.В. Смирнов // *Физика твердого тела.* - 2013. - Т. 55 - № 11. - С. 2095–2104.
 25. Кузей, А. Структурно-фазовые превращения в быстрозакаленных алюминиевых сплавах / А. Кузей. - Минск: Белорусская наука, - 2011. 399 с.
 26. Неумержицкая, Е. Ю. Структура и микротвердость сплавов алюминия с 3d-переходными металлами, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава / Е.Ю. Неумержицкая // Автореферат. Минск, - 2006. 18 с.
 27. Чугунов, Д.Б. Особенности формирования квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al-Cu-Fe / Д.Б. Чугунов, А.К. Осипов, К.Б. Калмыков, Л.Л. Мешков // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.* - 2015. - Т. 56 - № 2. - С. 98–105.
 28. Menguy, N. Pentagonal phases as a transient state of the reversible icosahedral-rhombohedral transformation in Al–Fe–Cu / N. Menguy, M. Audier, P. Guyot, M. Vacher // *Philos. Mag. B.* - 1993. - Vol. 68 - № 5. - P. 595–606.
 29. Великов, Ю.Х. Что такое квазикристаллы / Ю.Х. Великов // *Соросовский образовательный журнал. Серия «Физика».* - 1997. - Т. 4. - С. 87–91.
 30. Leonard, H.R. Microstructure/mechanical behavior relationships in upset-forged

- powder-processed Al alloys containing icosahedral quasicrystalline dispersoids / H.R. Leonard, S. Rommel, M.X. Li, T.J. Watson, T. Policandriotes, M. Aindow // *Mater. Sci. Eng. A*. - 2020. - Vol. 788. - P. 139487.
31. Watson, T.J. Structure and mechanical properties in a powder-processed icosahedral-phase-strengthened aluminum alloy / T.J. Watson, M.A. Gordillo, I. Cernatescu, M. Aindow // *Scr. Mater.* - 2016. - Vol. 123. - P. 51–54.
 32. Watson, T.J. Salt fog corrosion behavior in a powder-processed icosahedral-phase-strengthened aluminum alloy / T.J. Watson, M.A. Gordillo, A.T. Ernst, B.A. Bedard, M. Aindow // *Corros. Sci.* - 2017. - Vol. 121. - P. 133–138.
 33. Watson, T.J. Cold spray deposition of an icosahedral-phase-strengthened aluminum alloy coating / T.J. Watson, A. Nardi, A.T. Ernst, I. Cernatescu, B.A. Bedard, M. Aindow // *Surf. Coatings Technol.* - 2017. - Vol. 324. - P. 57–63.
 34. Теплов, А.А. Трибологические, физико-механические и другие свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, политетрафторэтилена и сополимера этилен-тетрафторэтилена с квазикристаллическим наполнителем Al–Cu–Fe / А.А. Теплов, С.И. Белоусов, Е.А. Головкова, С.В. Крашенинников, Е.К. Голубев, А.Л. Васильев, П.В. Дмитряков, А.И. Бузин, С.Н. Малахов, Д.Р. Стрельцов // *Кристаллография*. - 2022. - Т. 67 - № 2. - С. 170–184.
 35. Shechtman, D. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn // *Phys. Rev. Lett.* - 1984. - Vol. 53 - № 20. - P. 1951–1953.
 36. Wang, N. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry / N. Wang, H. Chen, K.H. Kuo // *Phys. Rev. Lett.* - 1987. - Vol. 59 - № 9. - P. 1010–1013.
 37. Bendersky, L. Quasicrystal with One-Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis / L. Bendersky // *Phys. Rev. Lett.* - 1985. - Vol. 55 - № 14. - P. 1461–1463.
 38. Ishimasa, T. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles / T. Ishimasa, H.U. Nissen, Y. Fukano // *Phys. Rev. Lett.* - 1985. - Vol.

- 55 - № 5. - P. 511–513.
39. Yamamoto, A. Crystallography of quasiperiodic crystals / A. Yamamoto // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. International Union of Crystallography*, - 1996. - Vol. 52 - № 4. - P. 509–560.
 40. De Wolff, P.M. The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures / P.M. de Wolff, // *Acta Crystallogr. Sect. A*. - 1974. - Vol. 30 - № 6. - P. 777–785.
 41. Janner, A. Symmetry of periodically distorted crystals / A. Janner, T. Janssen // *Phys. Rev. B*. - 1977. - Vol. 15 - № 2. - P. 643–658.
 42. Janner, A. Superspace groups / A. Janner, T. Janssen // *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* - 1979. - Vol. 99 - № 1–2. - P. 47–76.
 43. Steurer, W. Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals / W. Steurer // *Zeitschrift fur Krist.* - 2004. - Vol. 219 - № 7. - P. 391–446.
 44. Rabson, D.A. The space groups of axial crystals and quasicrystals / D.A. Rabson, N.D. Mermin, D.S. Rokhsar, D. C. Wright // *Rev. Mod. Phys.* - 1991. - Vol. 63 - № 3. - P. 699–733.
 45. Chattopadhyay, K. Electron microscopy of qiasl-crystals and related structures / K. Chattopadhyay, S. Lele, S. Ranganathan, G.N. Subbanna, N. Thangaraj // *Curr. Sci.* - 1985. - Vol. 54 - № 18. - P. 895–903.
 46. Fung, K.K. Icosahedrally Related Decagonal Quasicrystal in Rapidly Cooled Al-14-at.-%-Fe Alloy / K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.Q. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan, B.G. Shen // *Phys. Rev. Lett.* - 1986. - Vol. 56 - № 19. - P. 2060–2063.
 47. Zou, X.D. Orientation relationship of decagonal quasicrystal and tenfold twins in rapidly cooled Al-Fe alloy / X.D. Zou, K.K. Fung, K.H. Kuo // *Phys. Rev. B*. - 1987. - Vol. 35 - № 9. - P. 4526–4528.
 48. He, L.X. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ (M=Mn, Fe, Co or Ni) / L.X. He, Y.K. Wu, K.H. Kuo // *J. Mater. Sci. Lett.* - 1988. - Vol. 7 - № 12. - P. 1284–1286.
 49. Singh, A. A transmission icosahedral electron microscopic study of twins--ii. A rapidly solidified Al-Cu-Fe alloy / A. Singh, S. Ranganathan // *Acta Met. mater.* -

1995. - Vol. 43 - № 9. - P. 3553–3562.
50. Cheng, Y.F. An intermediate state between the decagonal and monoclinic phases in an Al—Cu—Fe alloy / Y.F. Cheng, M.J. Hui, F.H. Li // *Philos. Mag. Lett.* - 1991. - Vol. 64 - № 3. - P. 129–132.
51. Ebalard, S. Long-range chemical ordering in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Mn, and Al-Cu-Cr quasicrystals / S. Ebalard, F. Spaepen // *J. Mater. Res.* - 1990. - Vol. 5 - № 1. - P. 62–73.
52. Koopmans, B. X-ray diffraction and Mössbauer-effect study of the decagonal / B. Koopmans, P.J. Schurer, F. van der Woude, P. Bronsveld // *Phys. Rev. B.* - 1987. - Vol. 35 - № 6. - P. 3005–3008.
53. Fitz Gerald, J.D. The Al-Mn decagonal phase 1. A re-evaluation of some diffraction effects 2. Relationship to crystalline phases / J.D. Fitz Gerald, R.L. Withers, A.M. Stewart, A. Calka // *Philos. Mag. B.* - 1988. - Vol. 58 - № 1. - P. 15–33.
54. Thangaraj, N. Electron microscopy and diffraction of icosahedral and decagonal quasicrystals in aluminium-manganese alloys / N. Thangaraj, G.N. Subbanna, S. Ranganathan, K. Chattopadhyay // *J. Microsc.* - 1987. - Vol. 146 - № 3. - P. 287–302.
55. Singh, A. Indexing of decagonal quasicrystals I. The T8-phase / A. Singh, S. Ranganathan // *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* - 1996. - Vol. 74 - № 4. - P. 821–840.
56. Ishihara, K.N. Penrose patterns and related structures. I. Superstructure and generalized Penrose patterns / K.N. Ishihara, A. Yamamoto // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* - 1988. - Vol. 44 - № 4. - P. 508–516.
57. Yamamoto, A.. Penrose patterns and related structures. II. Decagonal quasicrystals / A. Yamamoto, K.N. Ishihara // *Acta Crystallogr. Sect. A. International Union of Crystallography*, - 1988. - Vol. 44 - № 5. - P. 707–714.
58. Audier, M. High-temperature stability and faceting of the icosahedral Al—Fe—Cu phase / M. Audier, P. Guyot, Y. Brechet // *Philos. Mag. Lett.* - 1990. - Vol. 61 - № 2. - P. 55–62.

59. Duneau, M. Quasiperiodic Patterns / M. Duneau, A. Katz // *Phys. Rev. Lett.* - 1985. - Vol. 54 - № 25. - P. 2688–2691.
60. Henley, C.L. Crystals and quasicrystals in the aluminum-transition metal system / C.L. Henley // *J. Non. Cryst. Solids.* - 1985. - Vol. 75 - № 1–3. - P. 91–96.
61. Unkelbach, H. Die kantensymmetrischen, gleichkantigen Polyeder / H. Unkelbach // *Dtsch. Math.* - 1940. - Vol. 5. - P. 306–316.
62. Жданов, Г.С. Кристаллическая структура карбида бора / Г.С. Жданов, Н.Г. Севастьянов // *Докл. Акад. наук СССР.* - 1941. - Т. 32 - № 6. - С. 432–435.
63. Clark, H.K. The Crystal Structure of Boron Carbide / H.K. Clark, J.L. Hoard // *J. Am. Chem. Soc.* - 1943. - Vol. 65 - № 11. - P. 2115–2119.
64. Silver, A.H. Nuclear magnetic resonance study of boron carbide / A.H. Silver, P.J. Bray // *J. Chem. Phys.* - 1959. - Vol. 31 - № 1. - P. 247–253.
65. Lee, D. The NQR and NMR studies of icosahedral borides / D. Lee, P.J. Bray, T.L. Aselage // *J. Phys. Condens. Matter.* - 1999. - Vol. 11 - № 22. - P. 4435–4450.
66. Mauri, F. Atomic structure of icosahedral B₄C boron carbide from a first principles analysis of NMR spectra / F. Mauri, N. Vast, C.J. Pickard // *Phys. Rev. Lett.* - 2001. - Vol. 87 - № 8. - P. 855061–855064.
67. Lazzari, R. Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide / R. Lazzari, N. Vast, J.M. Besson, S. Baroni, A.D. Corso // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 83 - № 16. - P. 3230–3233.
68. Vast, N. Atomic structure and vibrational properties of icosahedral α -boron and B₄C boron carbide / N. Vast, R. Lazzari, J. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso // *Comput. Mater. Sci.* - 2000. - Vol. 17 - № 2–4. - P. 127–132.
69. Hoard, J.L. Elemental Boron and Compounds of High Boron Content: Structure, Properties, and Polymorphism / J.L. Hoard, R.E. Hughes // *Chem. Boron Its Compd.* - 1967. - P. 26–153.
70. Morosin, B. Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra / B. Morosin, A.W. Mullendore, D. Emin, G.A. Slack // *AIP Conference Proceedings.* AIP, - 1986. - Vol. 140. - P. 70–86.

71. Larson, A.C. Comments concerning the crystal structure of B₄C / A.C. Larson // AIP Conference Proceedings. AIP, - 1986. - Vol. 140. - P. 109–113.
72. Kwei, G.H. Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains / G.H. Kwei, B. Morosin // J. Phys. Chem. - 1996. - Vol. 100 - № 19. - P. 8031–8039.
73. Walters, K.L. B₄C Structural Study / K.L. Walters, G.L. Green. // Adv. Plutonium Fuels Program. Los Alamos Natl. Lab. Los Alamos. - 1970. - P. 14–16.
74. Kirfel, A. The nature of the chemical bonding in boron carbide, B₁₃C₂. I. Structure refinement / A. Kirfel, A. Gupta, G. Will // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. - 1979. - Vol. 35 - № 5. - P. 1052–1059.
75. Ekbom, L.B. Microstructural Evaluations of Sintered Boron Carbides with Different Compositions / L.B. Ekbom, C.O. Amundin // Sci. Ceram. - 1981. - Vol. 11. - P. 237–243.
76. Beauvy, M. Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases / M. Beauvy // J. Less Common Met. - 1983. - Vol. 90 - № 2. - P. 169–175.
77. Aselage, T.L. Lattice Constants of Boron Carbides / T.L. Aselage, R.G. Tissot // J. Am. Ceram. Soc. - 1992. - Vol. 75 - № 8. - P. 2207–2212.
78. Morosin, B. Neutron powder diffraction refinement of boron carbides nature of intericosahedral chains / B. Morosin, G.H. Kwei, A.C. Lawson, T.L. Aselage, D. Emin // J. Alloys Compd. - 1995. - Vol. 226 - № 1–2. - P. 121–125.
79. Emin, D. Structure and single-phase regime of boron carbides / D. Emin // Phys. Rev. B. - 1988. - Vol. 38 - № 9. - P. 6041–6055.
80. Yakel, H.L. The crystal structure of a boron-rich boron carbide / H.L. Yakel // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. - 1975. - Vol. 31 - № 7. - P. 1797–1806.
81. Xie, K.Y. Microstructural characterization of boron-rich boron carbide / K.Y. Xie, V. Domnich, L. Farbaniec, B. Chen, K. Kuwelkar, L. Ma, J.W. McCauley, R.A. Haber, K.T. Ramesh, M. Chen, K.J. Hemker // Acta Mater. - 2017. - Vol. 136. - P. 202–214.
82. Balakrishnarajan, M.M. Structure and bonding in boron carbide: The invincibility

- of imperfections / M.M. Balakrishnarajan, P.D. Pancharatna, R. Hoffmann // *New J. Chem.* - 2007. - Vol. 31 - № 4. - P. 473–485.
83. Wang, L. Spectroscopic properties of crystalline elemental boron and the implications on B11C–CBC / L. Wang, Y. Mo, P. Rulis, W.Y. Ching // *RSC Adv.* - 2013. - Vol. 3 - № 47. - P. 25374.
84. Parakhonskiy, G. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: Resolving the long-standing enigma / G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, L. Dubrovinsky // *Sci. Rep.* - 2011. - Vol. 1. - P. 1–7.
85. Madhav Reddy, K. Shear amorphization of boron suboxide / K. Madhav Reddy, A. Hirata, P. Liu, T. Fujita, T. Goto, M.W. Chen // *Scr. Mater.* - 2014. - Vol. 76. - P. 9–12.
86. Werheit, H. Advanced microstructure of boron carbide / H. Werheit, S. Shalamberidze // *J. Phys. Condens. Matter.* - 2012. - Vol. 24 - № 38. - P. 385406.
87. Shirai, K. Theoretical study of the structure of boron carbide B13C2 / K. Shirai, K. Sakuma, N. Uemura // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* - 2014. - Vol. 90 - № 6. - P. 1–10.
88. Mondal, S. Disorder and defects are not intrinsic to boron carbide / S. Mondal, E. Bykova, S. Dey, S.I. Ali, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, G. Parakhonskiy, S. Van Smaalen // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, - 2016. - Vol. 6 - P. 11–16.
89. Saengdeejing, A. Defects in boron carbide: First-principles calculations and CALPHAD modeling / A. Saengdeejing, J.E. Saal, V.R. Manga, Z.K. Liu // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, - 2012. - Vol. 60 - № 20. - P. 7207–7215.
90. Aydin, S. Hypothetically superhard boron carbide structures with a B11C icosahedron and three-atom chain / S. Aydin, M. Simsek // *Phys. status solidi.* - 2009. - Vol. 246 - № 1. - P. 62–70.
91. Jiang, Y. Electron ptychography of 2D materials to deep sub-ångström resolution / Y. Jiang, Z. Chen, Y. Han, P. Deb, H. Gao, S. Xie, P. Purohit, M.W. Tate, J. Park, S.M. Gruner, V. Elser, D.A. Muller // *Nature.* - 2018. - Vol. 559 - № 7714. - P. 343–349.
92. Kirkland, E.J. *Advanced Computing in Electron Microscopy* / Kirkland, E.J. -

- Cham: Springer International Publishing, - 2020. - P. 354
93. Lazić, I. Analytical Review of Direct Stem Imaging Techniques for Thin Samples / I. Lazić, E.G.T. Bosch // *Adv. Imaging Electron Phys.* - 2017. - P. 75–184.
 94. Rosenauer, A. Measurement of specimen thickness and composition in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ using high-angle annular dark field images / A. Rosenauer, K. Gries, K. Müller, A. Pretorius, M. Schowalter, A. Avramescu, K. Engl, S. Lutgen // *Ultramicroscopy.* - 2009. - Vol. 109 - № 9. - P. 1171–1182.
 95. Molina, S.I. Column-by-column compositional mapping by Z-contrast imaging / S.I. Molina, D.L. Sales, P.L. Galindo, D. Fuster, Y. González, B. Alén, L. González, M. Varela, S.J. Pennycook // *Ultramicroscopy.* - 2009. - Vol. 109 - № 2. - P. 172–176.
 96. LeBeau, J.M. Quantitative Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy / J.M. LeBeau, S.D. Findlay, L.J. Allen, S. Stemmer // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - Vol. 100 - № 20. - P. 206101.
 97. Dwyer, C. Sub-0.1 nm-resolution quantitative scanning transmission electron microscopy without adjustable parameters / C. Dwyer, C. Maunders, C.L. Zheng, M. Weyland, P.C. Tiemeijer, J. Etheridge // *Appl. Phys. Lett.* - 2012. - Vol. 100 - № 19. - P. 191915.
 98. Bosman, M. Two-Dimensional Mapping of Chemical Information at Atomic Resolution / M. Bosman, V.J. Keast, J.L. García-Muñoz, A.J. D'Alfonso, S.D. Findlay, L.J. Allen // *Phys. Rev. Lett.* - 2007. - Vol. 99 - № 8. - P. 086102.
 99. Kimoto, K. Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS / K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, K. Ishizuka // *Nature.* - 2007. - Vol. 450 - № 7170. - P. 702–704.
 100. Muller, D.A. Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy / D.A. Muller, L.F. Kourkoutis, M. Murfitt, J.H. Song, H.Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, O.L. Krivanek // *Science (80-.).* - 2008. - Vol. 319 - № 5866. - P. 1073–1076.
 101. Wang, P. Contrast Reversal in Atomic-Resolution Chemical Mapping / P. Wang, A.J. D'Alfonso, S.D. Findlay, L.J. Allen, A.L. Bleloch // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. -

- Vol. 101 - № 23. - P. 236102.
102. Xin, H.L. Is there a Stobbs factor in atomic-resolution STEM-EELS mapping? / H.L. Xin, C. Dwyer, D.A. Muller // *Ultramicroscopy*. - 2014. - Vol. 139. - P. 38–46.
 103. D’Alfonso, A.J. Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy / A.J. D’Alfonso, B. Freitag, D. Klenov, L.J. Allen // *Phys. Rev. B*. - 2010. - Vol. 81 - № 10. - P. 100101.
 104. Chu, M.W. Emergent Chemical Mapping at Atomic-Column Resolution by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Aberration-Corrected Electron Microscope / M.W. Chu, S.C. Liou, C.P. Chang, F.S. Choa, C.H. Chen // *Phys. Rev. Lett.* - 2010. - Vol. 104 - № 19. - P. 196101.
 105. Klenov, D.O. Structure of the InAlAs/InP interface by atomically resolved energy dispersive spectroscopy / D.O. Klenov, J.M.O. Zide // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - Vol. 99 - № 14. - P. 141904.
 106. Allen, L.J. Chemical mapping at atomic resolution using energy-dispersive x-ray spectroscopy / L.J. Allen, A.J. D’Alfonso, B. Freitag, D.O. Klenov // *MRS Bull.* - 2012. - Vol. 37 - № 1. - P. 47–52.
 107. Kothleitner, G. Quantitative Elemental Mapping at Atomic Resolution Using X-Ray Spectroscopy / G. Kothleitner, M.J. Neish, N.R. Lugg, S.D. Findlay, W. Grogger, F. Hofer, L.J. Allen // *Phys. Rev. Lett.* - 2014. - Vol. 112 - № 8. - P. 085501.
 108. Shibata, N. New area detector for atomic-resolution scanning transmission electron microscopy / N. Shibata, Y. Kohno, S.D. Findlay, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara // *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. - 2010. - Vol. 59 - № 6. - P. 473–479.
 109. Dekkers, N. Differential phase contrast in a STEM / N. Dekkers, H. De Lang // *Optik*. - 1974. - Vol. 41 - № 4. - P. 452–456.
 110. Françon, M. Étude et Application D’un Interféromètre à Polarisation / Françon, M. // *Opt. Acta Int. J. Opt.* - 1954. - Vol. 1 - № 1. - P. 50–58.
 111. Waddell, E.M. Linear imaging of strong phase objects by differential phase contrast / E.M. Waddell, J.N. Chapman, R.P. Ferrier // *Proc. Inst. Phys. Electron*

- Microsc. Anal. Gr. - 1977. - Vol. 36. - P. 267.
112. Waddell, E.M. Linear imaging of strong phase objects using asymmetrical detectors in STEM / E.M. Waddell, C. JN // *Optik*. - 1979. - Vol. 54. - P. 83–96.
 113. Lazić, I. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast / I. Lazić, E.G.T. Bosch, S. Lazar // *Ultramicroscopy*. - 2016. - Vol. 160. - P. 265–280.
 114. Yücelen, E. Phase contrast scanning transmission electron microscopy imaging of light and heavy atoms at the limit of contrast and resolution / E. Yücelen, I. Lazić, E.G.T. Bosch // *Sci. Rep.* - 2018. - Vol. 8 - № 1. - P. 2676.
 115. Hirsch, P.B. *Electron Microscopy of Thin Crystals* / P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan // Butterworths. - 1965. - Vol. 358 - P. 431.
 116. Ashbee, K.H. Dislocation nodes in boron carbide, with special reference to non-stoichiometry / K.H. Ashbee, C.K. Dubose // *Acta Metall.* - 1972. - Vol. 20 - № 2. - P. 241–245.
 117. Moshtaghioun, B.M. High-temperature deformation of fully-dense fine-grained boron carbide ceramics: Experimental facts and modeling / B.M. Moshtaghioun, D.G. García, A.D. Rodríguez // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, - 2015. - Vol. 88. - P. 287–293.
 118. Wei, Y. The kinetics and energetics of dislocation mediated de-twinning in nano-twinning face-centered cubic metals / Wei, Y. // *Mater. Sci. Eng. A.* - 2011. - Vol. 528 - № 3. - P. 1558–1566.
 119. Anselmi-Tamburini, U. Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: Experimental and modeling studies / U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir, Y. Kodaera, T. Imai, M. Ohyanagi // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2005. - Vol. 88 - № 6. - P. 1382–1387.
 120. Cheng, C. Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides / C. Cheng, K.M. Reddy, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2017. - Vol. 37 - № 15. - P. 4514–4523.
 121. Fujita, T. Asymmetric twins in rhombohedral boron carbide / T. Fujita, P. Guan,

- K. Madhav Reddy, A. Hirata, J. Guo, M. Chen // *Appl. Phys. Lett.* - 2014. - Vol. 104 - № 2. - P. 021907.
122. Xie, K.Y. Atomic-Level Understanding of “asymmetric Twins” in Boron Carbide / K.Y. Xie, Q. An, M.F. Toksoy, J.W. McCauley, R.A. Haber, W.A. Goddard, K.J. Hemker // *Phys. Rev. Lett.* - 2015. - Vol. 115 - № 17. - P. 1–5.
123. Lu, L. Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper / L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu // *Science (80-.)*. - 2004. - Vol. 304 - № 5669. - P. 422–426.
124. Fanchini, G. Behavior of Disordered Boron Carbide under Stress / G. Fanchini, J.W. McCauley, M. Chhowalla // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - Vol. 97 - № 3. - P. 035502.
125. Yan, X.Q. Depressurization Amorphization of Single-Crystal Boron Carbide / X.Q. Yan, Z. Tang, L. Zhang, J.J. Guo, C.Q. Jin, Y. Zhang, T. Goto, J.W. McCauley, M.W. Chen // *Phys. Rev. Lett.* - 2009. - Vol. 102 - № 7. - P. 075505.
126. An, Q. Atomistic Origin of Brittle Failure of Boron Carbide from Large-Scale Reactive Dynamics Simulations: Suggestions toward Improved Ductility / Q. An, W.A. Goddard // *Phys. Rev. Lett.* - 2015. - Vol. 115 - № 10. - P. 105501.
127. Guyot, P. News on five-fold symmetry / P. Guyot // *Nature*. - 1987. - Vol. 326 - № 6114. - P. 640–641.
128. Abe, E.. Quasicrystals as cluster aggregates / E. Abe, Y. Yan, S.J. Pennycook // *Nat. Mater.* - 2004. - Vol. 3 - P. 759–767.
129. Bončina, T. Metallographic techniques for the characterization of quasicrystalline phases in aluminium alloys / T. Bončina, B. Markoli, I. Anžel, F. Zupanič // *Zeitschrift für Krist.* - 2008. - Vol. 223 - № 11–12. - P. 747–750.
130. Segall, R.L. Unusual twinning in annealed copper / R.L. Segall // *JOM*. - 1957. - Vol. 9 - № 1. - P. 50.
131. Hall, C.R. On the occurrence of multiply twinned particles in electrodeposited nickel films / C.R. Hall, S.A.H. Fawzi // *Philos. Mag. A*. - 1986. - Vol. 54 - № 6. - P. 805–820.
132. Dahmen, U. Observations of Pentagonally Twinned Precipitate Needles of

- Germanium in Aluminum / U. Dahmen, K.H. Westmacott // *Science* (80-). - 1986. - Vol. 233 - № 4766. - P. 875–876.
133. Hofmeister, H. Multiple Twinning in the Solid Phase Crystallization of Amorphous Germanium / H. Hofmeister, T. Junghanns // *Mater. Sci. Forum.* - 1993. - Vol. 113–115. - P. 631–636.
134. Neumann, W. HREM contrast interpretation of pseudo-symmetric structure regions in nanocrystalline germanium / W. Neumann, H. Hofmeister, J. Heydenreich // *Phys. Status Solidi.* - 1994. - Vol. 146 - № 1. - P. 437–448.
135. Schwoebel, R.L. Anomalous Growth of Gold from the Vapor Phase / R.L. Schwoebel // *J. Appl. Phys.* - 1966. - Vol. 37 - № 6. - P. 2515–2516.
136. Hofmeister, H. Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films / H. Hofmeister // *Cryst. Res. Technol.* - 1998. - Vol. 33 - № 1. - P. 3–25.
137. Ino, S. Stability of Multiply-Twinned Particles / S. Ino // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1969. - Vol. 27 - № 4. - P. 941–953.
138. Marks, L.D. Experimental studies of small particle structures / L.D. Marks // *Reports Prog. Phys.* - 1994. - Vol. 57 - № 6. - P. 603–649.
139. Polonsky, I.A. Disclination in an elastic sphere / I.A. Polonsky, A.E. Romanov, V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov // *Philos. Mag. A.* - 1991. - Vol. 64 - № 2. - P. 281–287.
140. Wulff, G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen / G. Wulff // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* - 1901. - Vol. 34 - № 1–6. - P. 449–530.
141. Aqra, F. Surface energies of metals in both liquid and solid states / F. Aqra, A. Ayyad // *Appl. Surf. Sci.* - 2011. - Vol. 257 - № 15. - P. 6372–6379.
142. Магомедов, М.Н. Зависимость поверхностной энергии от температуры и давления для макро- и нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела.* - 2021. - Vol. 63 - № 9. - P. 1415.
143. Kimoto, K. An Electron Microscope and Electron Diffraction Study of Fine Smoke Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas at Low Pressures (II) / K.

- Kimoto, I. Nishida // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1967. - Vol. 6 - № 9. - P. 1047–1059.
144. Kimoto, K. An Electron Diffraction Study on the Crystal Structure of a New Modification of Chromium / K. Kimoto, I. Nishida // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1967. - Vol. 22 - № 3. - P. 744–756.
145. Xie, S.S. Cyclic formation of boron suboxide crystallites into star-shaped nanoplates / S.S. Xie, H. Chen, I. Solodkyi, O. Vasylyuk, A.I.Y. Tok // *Scr. Mater.* - 2015. - Vol. 99. - P. 69–72.
146. Jiang, J. Star-shaped cyclic-twinning nanowires / J. Jiang, M. Cao, Y. Sun, P. Wu, J. Yuan // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - Vol. 88 - № 16. - P. 161101.
147. Fu, X. Incoherent structural relaxation of fivefold twinned nanowires / X. Fu, J. Jiang, W. Zhang, J. Yuan // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - Vol. 93 - № 4. - P. 043101.
148. Fu, X. Cyclic twinning and internal defects of boron-rich nanowires revealed by three-dimensional electron diffraction mapping / X. Fu, J. Yuan // *Nanoscale.* - 2013. - Vol. 5 - № 19. - P. 9067.
149. Fu, X. Three-dimensional electron diffraction mapping for cyclic twinned nanostructures / X. Fu, J. Yuan // *J. Phys. Conf. Ser.* - 2014. - Vol. 522. - P. 012064.
150. Fu, X. Uncovering the internal structure of five-fold twinned nanowires through 3D electron diffraction mapping / Fu, X. // *Chinese Phys. B.* - 2020. - Vol. 29 - № 6. - P. 068101.
151. Wei, B. Massive Icosahedral Boron Carbide Crystals / B. Wei, R. Vajtai, Y.J. Jung, F. Banhart, G. Ramanath, P.M. Ajayan // *J. Phys. Chem. B.* - 2002. - Vol. 106 - № 23. - P. 5807–5809.
152. Khvostantsev, L.G. Toroid type high-pressure device: history and prospects / L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin // *High Press. Res.* - 2004. - Vol. 24 - № 3. - P. 371–383.
153. Filonenko, V.P. High-Pressure Phase Transitions of M_2O_5 ($M = V, Nb, Ta$) and Thermal Stability of New Polymorphs / V.P. Filonenko, I.P. Zibrov // *Inorg. Mater.* - 2001. - Vol. 37. - P. 953–959.
154. Zachariasen, W.H. The crystal lattice of boric acid, BO_3H_3 / W.H. Zachariasen //

- Zeitschrift fuer Krist. - 1934. - Vol. 88. - P. 150–161.
155. Siegel, E. Boric Acid Toxicity / E. Siegel, S. Wason // *Pediatr. Clin. North Am.* - 1986. - Vol. 33 - № 2. - P. 363–367.
156. Sinha, A. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor / A. Sinha, T. Mahata, B. Sharma // *J. Nucl. Mater.* - 2002. - Vol. 301 - № 2–3. - P. 165–169.
157. Messing, G.L. Ceramic Powder Science / G.L. Messing, K.S. Mazdiyasi, J.W. McCauley, Haber R.A. - Uetikon – Zurich, - 1987.
158. Spohn, M.T. Boron carbide / M.T. Spohn // *Am. Ceram. Soc. Bull.* - 1993. - Vol. 72 - № 6. - P. 88–89.
159. Ganguly, C. Advanced Ceramics / C. Ganguly, S.K. Roy, P.R. Roy. // *Baech: Trans Tech Publ.* - 1991. - P. 566.
160. Scott, J.J.: pat. 3 161 471 USA. US, - 1964.
161. Shi, L. A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders / L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang, J. Ma // *Solid State Commun.* - 2003. - Vol. 128 - № 1. - P. 5–7.
162. Chen, S. Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles / S. Chen, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren // *Appl. Phys. A.* - 2004. - Vol. 79 - № 7. - P. 1757–1759.
163. Ishikawa, Y. Growth fusion of submicron spherical boron carbide particles by repetitive pulsed laser irradiation in liquid media / Y. Ishikawa, Q. Feng, N. Koshizaki // *Appl. Phys. A.* - 2010. - Vol. 99 - № 4. - P. 797–803.
164. Grimes, R.N. Carboranes. 2nd Edn / R.N. Grimes. - Amsterdam: Elsevier, - 2011. - P. 1043.
165. Van Aert, S. Quantitative atomic resolution mapping using high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy / S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, V.D. Dyck, G.V. Tendeloo // *Ultramicroscopy.* - 2009. - Vol. 109 - № 10. - P. 1236–1244.
166. Бондаренко, В.И. XXVIII Российская конференции по электронной микроскопии / В.И. Бондаренко, А.Л. Васильев. - Черногловка. - 2020. - С.

- 24.
167. Демиденко, Е.З. Линейная и нелинейная регрессия. Финансы и статистика / Е.З. Демиденко // Автомат. и телемех. - 1987. - Т. 9. - С. 77-83.
168. Гонсалес, Р.С. Цифровая обработка изображений / Р.С. Гонсалес, Р.Е. Вудс. - Москва: Техносфера, - 2012. 1103 с.
169. Mayer, J. TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage / J. Mayer, L.A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael // MRS Bull. - 2007. - Vol. 32 - № 5. - P. 400–407.
170. Hofmann, U. Ueber die Kristallstruktur von Kohlenstoff / U. Hofmann, D. Wilm // Zeitschrift fuer Elektrochemie. - 1936. - Vol. 42. - P. 504–522.
171. Ключева, М.В. Особенности синтеза и электронного транспорта монокристаллов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al-Co-Cu-Fe дисс. канд. физ.-мат. наук / М.В. Ключева. М. - 2016. 102 с.