

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»

Автореферат  
Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель: **Васильев Александр Леонидович**, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии НИЦ «Курчатовский институт», заведующий лабораторией электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по совместительству.

Официальные оппоненты: **Боргардт Николай Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики и прикладной математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»».

**Гугаковский Антон Константинович**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, лаборатория нанодиагностики и нанолитографии.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г. в \_\_ часов \_\_ минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://www.kif.ras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.245.01

кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

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 ( $2510 \text{ кг/м}^3$ ), 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 ( $2447^\circ\text{C}$ ), 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  $\text{BC}_3$  в воде формируются сферические частицы  $\text{B}_4\text{C}$  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.  $C12/m1$ ),  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (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.



## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования структуры и морфологии карбидов бора, а также алюминиевых сплавов, полученных методом высокоскоростной кристаллизации; сформулированы поставленные цели работы и задачи, решаемые для их достижения; указаны научная новизна и практическая значимость; изложены основные положения, выносимые на защиту диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору литературы по теме диссертационной работы. В **параграфе 1.1** показано, что для борсодержащих соединений, в том числе и карбида бора, предсказано существование квазикристаллических фаз с полупроводниковой проводимостью, которые до сих пор не были найдены. Попытки синтеза и поиска такого материала вызывают большой интерес научного сообщества. Вместе с тем, кратко изложена история открытия квазикристаллов, методы их структурного описания и области применения.

В **параграфе 1.2** изложены попытки определения структуры карбида бора и сложности, возникающие в таких исследованиях. Материал описывается пространственной группой  $R\bar{3}m$ , но позиции атомов бора и углерода в элементарной ячейки структуры с определенной стехиометрией до сих пор вызывают множество споров и противоречий. Согласно одному из решений структуры для атомного состава  $B_4C$ , двенадцать атомов бора должны формировать икосаэдры расположенные в вершинах ромбоэдра, а три атома углерода цепочку вдоль оси симметрии 3-го порядка (Рисунок 1). Вместе с тем, такое решение является не единственным для заданной стехиометрии. Более того, материал сохраняет стабильность на широком интервале концентраций углерода (Рисунок 2), что достигается путем переупорядочения позиций атомов бора и углерода, с сохранением (или незначительным изменением) положения узлов обратной решетки. При этом, учет перераспределения интенсивностей рефлексов на рентгеновских, нейтронных или электронных дифрактограммах не дают однозначных результатов, так как бор и углерод являются соседними элементами находящимися в начале таблицы Менделеева.

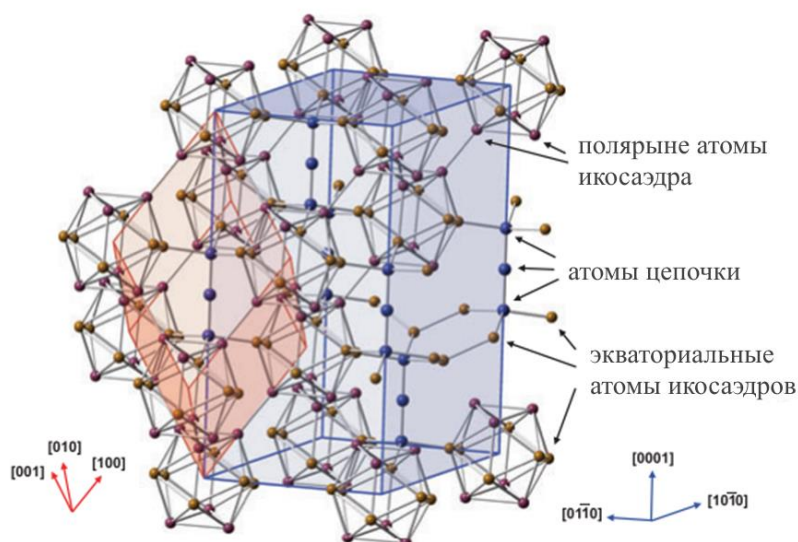


Рисунок 1. Элементарная ячейка карбида бора, описанная ромбоэдрической (красный) и гексагональной (синий) сингонией [1].

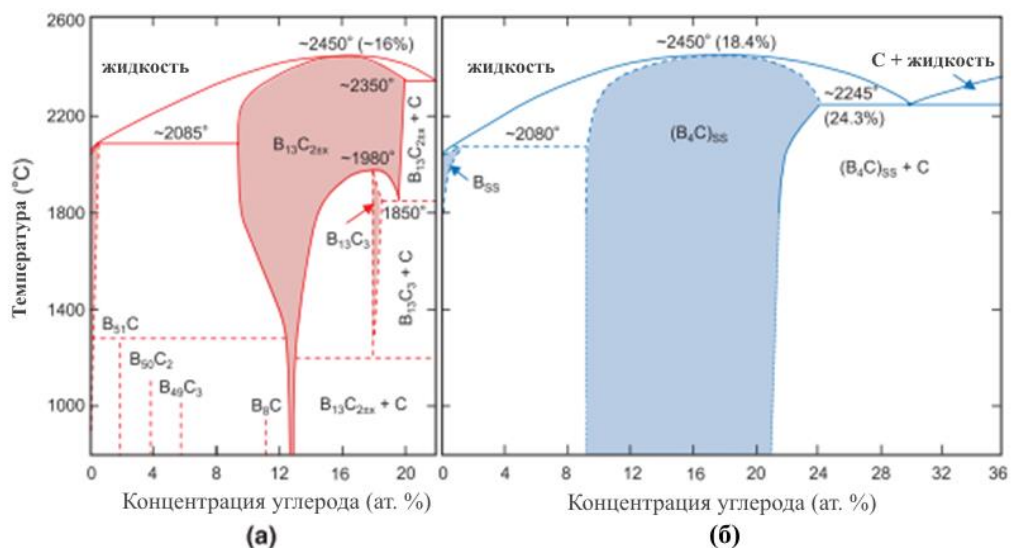


Рисунок 2. Фазовые диаграммы карбида бора [1]. а) Стабильные фазы стехиометрии  $B_{13}C_2$  и несколько метастабильных фаз. б) Стабильные фазы стехиометрии  $B_4C$ .

Согласно результатам литературного обзора представленного в **параграфе 1.3**, классические методы ПЭМ/ПРЭМ не позволяют решить задачу по определению позиций легких атомов в элементарной ячейки. В связи с этим, большое внимание уделено методу иДФК ПРЭМ, который согласно литературе, хорошо проявляет себя при изучении материалов, состоящих из легких элементов, таких как бор и углерод. Вместе с тем, карбид бора ранее не исследовался этим методом.

**Параграф 1.4** содержит информацию из литературных источников о дефектах кристаллической структуры карбида бора, таких как поры, дислокации, плоские дефекты упаковки и двойники. Рассмотрены не только способы их описания, а также условия, при которых возникают такие дефекты. Некоторые из них, в частности двойники, могут приводить к формированию псевдо-пятерной симметрии в морфологии частиц. Примеры наблюдения таких частиц продемонстрированы в **параграфе 1.5**. Помимо этого, рассмотрен энергетический аспект, определяющий форму кристаллов.

Актуальным направлением в исследовании наночастиц карбида бора является их применимость в медицине для лечения пациентов страдающих онкологическими заболеваниями. Работы посвященные этой проблематике, а также методы изготовления наночастиц карбида бора рассмотрены в **параграфе 1.6**.

**Вторая глава** посвящена описанию материалов и методов исследования. **Параграф 2.1** содержит описание методов получения частиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией, наночастиц карбида бора для бор-нейтронозахватной терапии, а также сплава  $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ .

Методы исследования всех образцов, а также программы использованные для моделирования иДФК ПРЭМ изображений изложены в **параграф 2.2**.

В **третьей главе** отражены основные результаты диссертационной работы. **Параграф 3.1** посвящен определению механизмов формирования микрочастиц карбида бора с псевдо-пятерной симметрией (Рисунок 3). Согласно результатам РФА, растровой электронной микроскопии (РЭМ), ПЭМ, электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), ромбоэдрический карбид бора образует частицы в форме РШ (Рисунок 4) за счет циклического многократного двойникования. Такой процесс похож на формирование фракталов. Параметры элементарной ячейки наблюдаемой структуры ( $a = 5.25 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65.59^\circ$ ) отличаются от параметров золотого ромбоэдра, что ведет к образованию границ двойникования второго и более высоких порядков, которые не являются плоскими (Рисунок 4а синие стрелки).

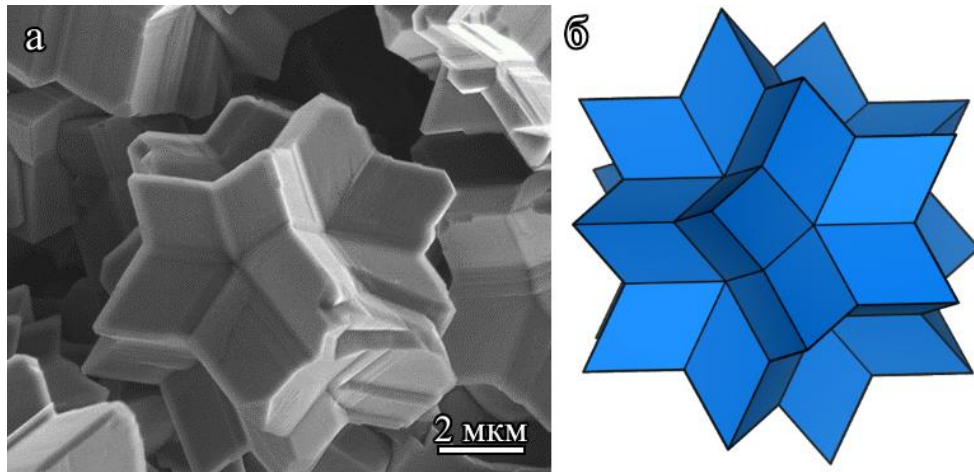


Рисунок 3. а) РЭМ изображение частицы в форме РШ; б) модель частицы в форме РШ.

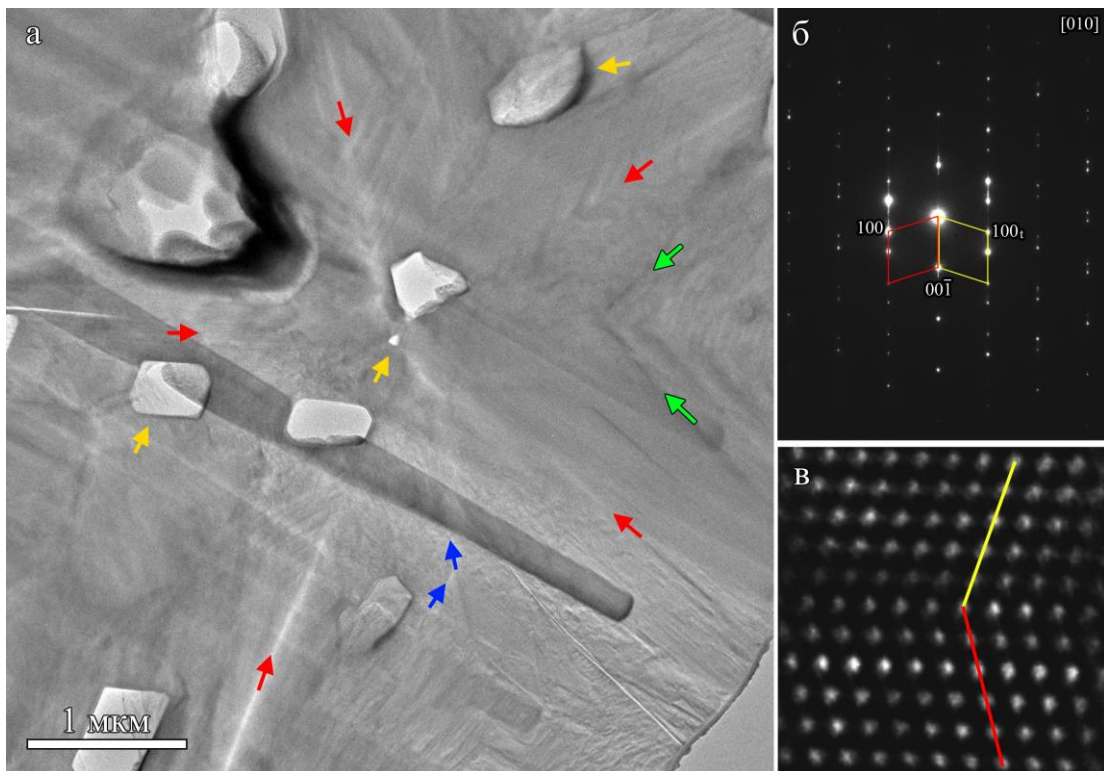


Рисунок 4. а) Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза частицы в форме РШ, приготовленной методом фокусированных ионных пучков. Поры отмечены желтыми стрелками, плоские границы между доменами – красными, кривая граница – синими; б) электронограмма полученная от одной из плоских границ и в) ПЭМ высокого разрешения от этой области.

Проведено качественное сравнение свободной энергии Гиббса для частиц в форме РШ и частиц в форме ромбоэдров, которое показало, что наиболее стабильной формой частиц является ромбоэдрическая. Такой результат позволил

заклучить, что активное двойникование частиц в нашем эксперименте происходит из-за внешних факторов. Высокая температура (1200 К), а также высокое и неравномерное давление (7 ГПА) в процессе синтеза могут являться источниками пластических деформаций, которые приводят к формированию большого количества двойников. При этом, двойникование происходит преимущественно циклически, так как замкнутые многогранники обладают наименьшей площадью поверхности, а значит и меньшей поверхностной энергией. Единственным замкнутым многогранником, который может быть образован подобным образом, при условии огранки плоскостями  $\{100\}$  является РШ.

Результаты, описанные в **параграфе 3.1**, были опубликованы в работе [А1] и тезисах докладов [А5, А6].

В **параграфе 3.2** рассмотрены перспективы применения метода иДФК ПРЭМ для исследования материалов, состоящих из легких атомов. Представлены результаты компьютерного моделирования иДФК ПРЭМ изображений для разных структурных конфигураций карбида бора (Рисунок 5). Продемонстрировано, что метод позволяет отличать позиции атомных колонок углерода от колонок бора. Экспериментальное изображение (Рисунок 6) приведенное в параграфе подтверждает выводы сделанные на основании моделирования. Метод позволил визуализировать каждый атом структуры, чего не удавалось достичь другими техниками электронной микроскопии. На изображениях наблюдалось изменения контраста, создаваемого разными колонками, которое согласно моделированию может быть обусловлено различием атомов, составляющих эти колонки.

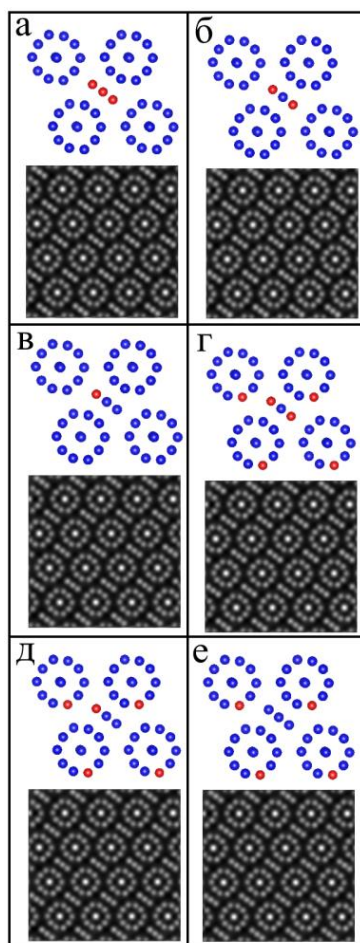


Рисунок 5. Схематичные изображения элементарных ячеек разных структурных конфигураций карбида бора: а)  $B_{12}(CCC)$ , б)  $B_{12}(CBC)$ , в)  $B_{12}(CBV)$ , г)  $B_{11}C(CBC)$ , д)  $B_{11}C(CBV)$ , е)  $B_{11}C(BBV)$  и соответствующие им моделированные иДФК изображения. Атомы бора обозначены синими сферами, углерода – красными.

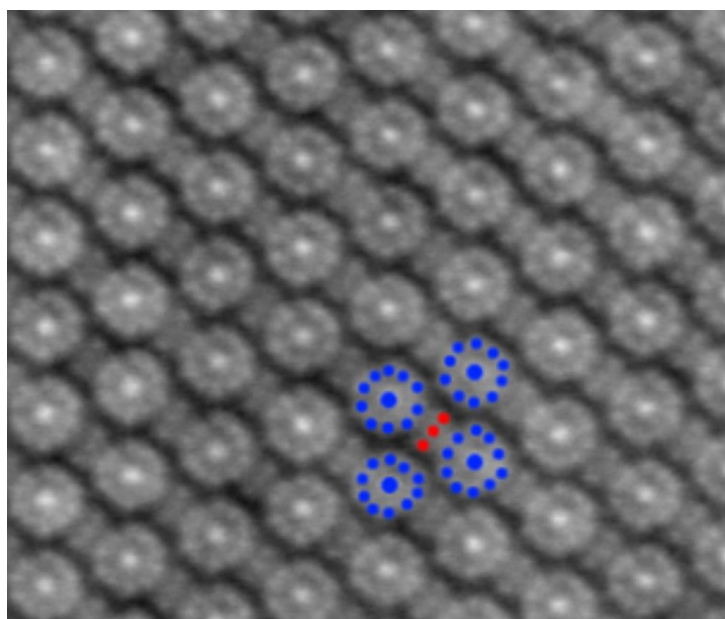


Рисунок 6. Экспериментальное иДФК ПРЭМ изображение карбида бора и схематичное изображение элементарной ячейки карбида бора. Атомы бора показаны синими сферами, углерода – красными.

На основании результатов, полученных в **параграфе 3.2**, были сформулированы рекомендации для исследования не только структурных модификаций карбида бора, но и любых материалов, содержащих легкие элементы методом иДФК:

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.

Часть результатов, представленных в **параграфе 3.2**, была опубликована в работе [A2].

В **параграфе 3.3** проанализирован новый метод получения наночастиц карбида бора, пригодных для бор-нейтронозахватной терапии. Для этого проведен подробный структурный анализ вещества, формируемого при лазерной абляции мишени с компонентным составом  $BC_3$  в воде методами РФА, ПЭМ/ПРЭМ,

электронной дифракции и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ). Показано, что в реакции формируются сферические частицы карбида бора размерами 250-450 нм (Рисунок 7), окруженные графитовой оболочкой толщиной ~10 нм, а также отдельный графит и борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Предложен механизм формирования таких частиц карбида бора с диффузией углерода из их объема наружу по малоугловым границам доменов  $\text{B}_4\text{C}$ .

Работа, представленная в **параграфе 3.3**, опубликована в статье [A3] и тезисах конференции [A7].

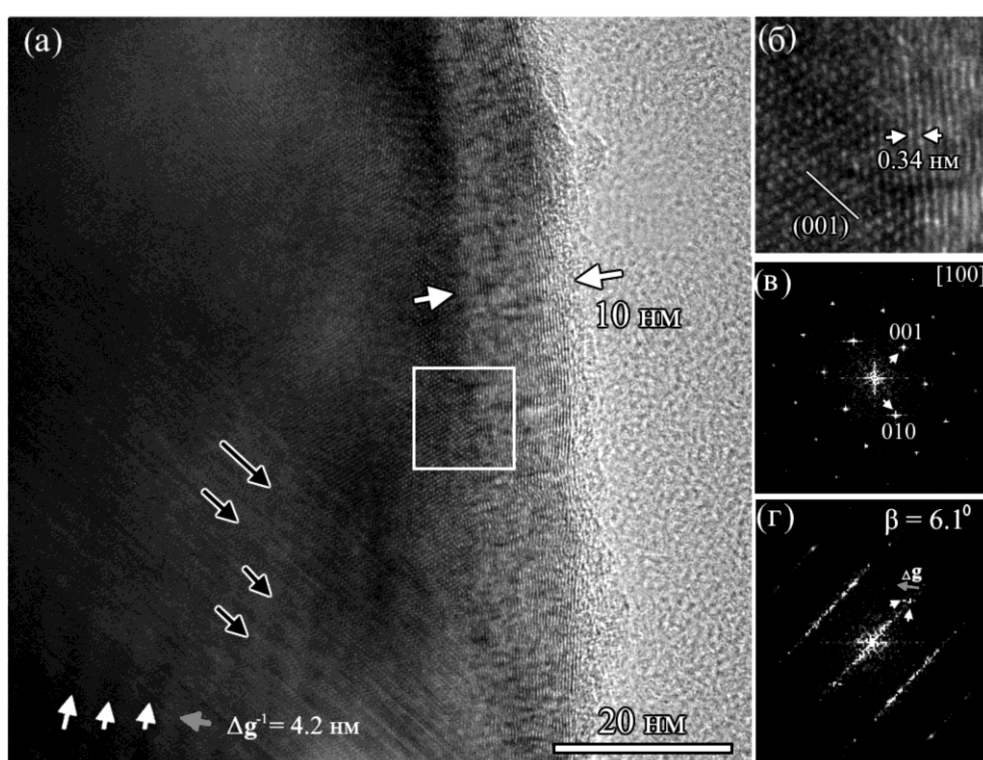


Рисунок 7. а) ВРПЭМ-изображение частицы со структурой ядро–оболочка. Плоские дефекты упаковки отмечены черными стрелками; картина муара – белыми; вектор  $\Delta g$ , указывающий направление, перпендикулярное муару – серой стрелкой; б) увеличенное изображение границы между оболочкой и ядром; в) двумерные спектры Фурье, полученные от области без дефектов и муара, г) от области муара. Расщепление одного из рефлексов отмечено белыми стрелками, а направление вектора  $\Delta g$ , проведенного между отмеченными рефлексами, – серой.

Результаты исследования сплава  $\text{Al}_{82}\text{Cu}_7\text{Fe}_{11}$  описаны в **параграфе 3.4**. Результаты РЭМ продемонстрировали неоднородность материала, а ПЭМ/ПРЭМ и



ЭРМ – наличие кристаллических фаз Al (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ),  $Al_{13}Fe_4$  (пр. гр.  $C_{12}/m_1$ ) и декагонального квазикристалла (ДК) (пр. гр.  $P10_5mc$ ) (Рисунок 8).

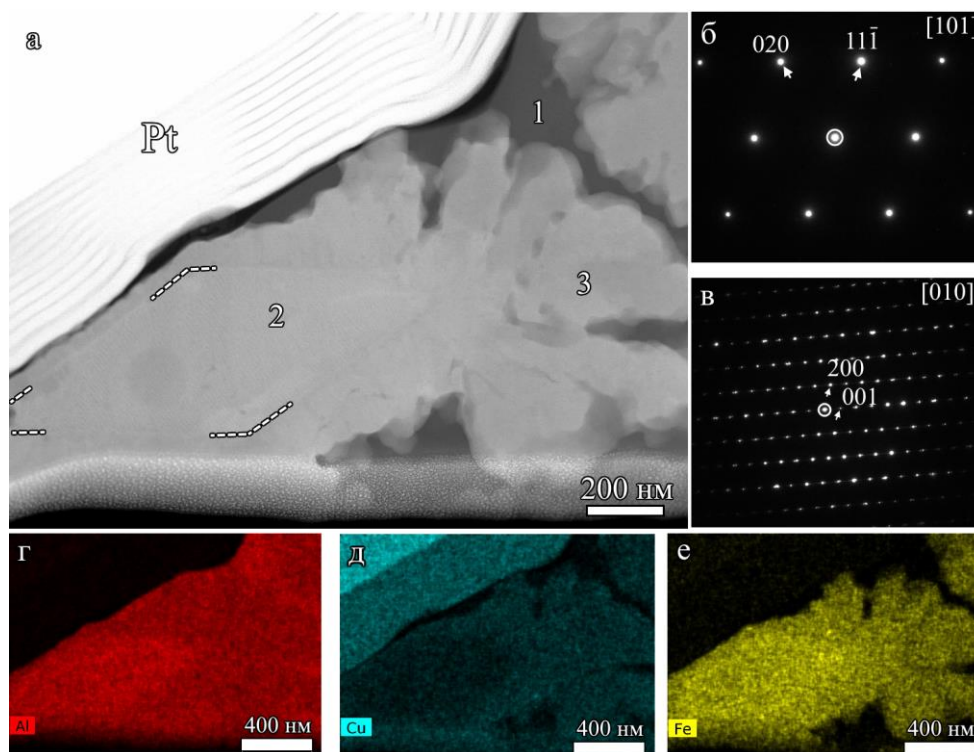


Рисунок 8. а) ПРЭМ ВКТД изображение ленты сплава  $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ ; б, в) электронограммы участков, отмеченных цифрами 1 и 2 соответственно; г-е) карты распределения элементов ЭРМ.

РФА, подтвердил наличие Al,  $Al_{13}Fe_4$  и ДК, а также позволил обнаружить  $Al_2Cu$  (пр. гр.  $I4/mcm$ ) и  $Al_{23}CuFe_4$  (пр. гр.  $Cmc21$ ). По спектрам РФА были рассчитаны параметры пятимерной элементарной ячейки ДК, которые оказались  $a = 0.45$  нм,  $c = 1.63$  нм.

Результаты исследования, представленного в параграфе 3.4, опубликованы в статье [А4] и тезисах конференции [А8].

## 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, ограничиваются 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  $\text{BC}_3$  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 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). 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.  $C12/m1$ ),  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (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.

## 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<sub>12</sub> 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  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  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.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Pavlov, I. The rhombic hexahedron 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

- A1. 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.
- A2. 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.
- A3. 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.

А4. 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.