

УДК 548.736

СТРУКТУРА МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ Re_3B А.П. Тютюнник¹, Т.В. Дьячкова¹, Ю.Г. Зайнулин¹, С.А. Громилов^{2,3}¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 22 марта 2013 г.

Методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов изучено строение моноклинной модификации Re_3B . Фаза получена в условиях высоких давлений и температур (10 ГПа, 1800 °С) с использованием нанокристаллического рения и аморфного бора. Приведены результаты сравнительного кристаллохимического анализа.

Ключевые слова: рений, бориды, высокое давление, высокая температура, рентгенофазовый анализ, кристаллохимия.

ВВЕДЕНИЕ

В системе рений—бор известно три стехиометрические фазы: ReB_2 , Re_7B_3 и Re_3B , их кристаллоструктурные характеристики представлены в [1—9]. Кроме указанных фаз, согласно фазовой диаграмме [10], возможны твердые растворы внедрения на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки рения с максимальным содержанием бора ~1 %. Интерес к этой системе связан с сообщением [1], в котором отмечается, что ReB_2 по твердости сравним с кубическим VN и алмазом. Особо следует подчеркнуть, что эта фаза может быть получена без применения высокого давления и при относительно невысокой температуре 1000 °С. В литературе (см., например, [2]) этой фазе ранее ошибочно приписывали состав ReB_3 , однако после работ [6—8] можно считать, что структура ReB_2 надежно установлена. Фаза Re_7B_3 была описана в единственной работе [2], где авторы показали ее изоструктурность с Ru_7B_3 . Кристаллическая структура Re_3B определена в работе [9]. В настоящем исследовании бориды рения получали методом закалки фаз высокого давления в камере типа "тороид". Главной особенностью являлось использование в качестве исходных компонентов реакционных смесей ультрадисперсного порошка рения и аморфного бора. Ранее нами было показано [11], что обработка такой смеси с исходным соотношением $\text{Re}:\text{B} = 1:1$ при $P = 6$ ГПа и $T = 1800$ °С приводит к формированию двух боридов состава ReB_2 и Re_7B_3 . Далее, в работе [12], был приведен ряд опытов с различными комбинациями соотношений компонентов и повышением давления до 10 ГПа, и в результате было обнаружено образование моноклинной модификации Re_3B . Обычно, согласно кристаллохимическим соображениям, при сжатии должны возникать структуры, в которых реализуются более плотные упаковки атомов и молекул, происходящие с уменьшением удельного объема. В данном случае мы имеем дело с полиморфными модификациями Re_3B , в которых с ростом давления происходит увеличение объема элементарной ячейки. Основной целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры образующейся фазы высокого давления состава Re_3B .

Т а б л и ц а 1

Условия проведения термобарической обработки и результаты рентгенофазового анализа

№	Соотноше- ние Re:B	<i>P</i> , ГПа <i>t</i> , мин.	Фаза	Содержа- ние, вес.%	№	Соотноше- ние Re:B	<i>P</i> , ГПа <i>t</i> , мин.	Фаза	Содержа- ние, вес.%
1	7:3	4	α -Re ₃ B	22	3	3:1	6	Re(B)	100
		8,5	β' -Re ₃ B	66			8		
			Re(B)	12	4	1:1	6	ReB ₂	91
2	7:3	10	β -Re ₃ B	99			7	Re ₇ B ₃	9
			ReC _{0,5}	1	5	1:3	6	ReB ₂	100
		10					5,5		

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводили на гидравлическом прессе со стандартной камерой высокого давления типа "тороид" (аналог наковален Бриджмена [13]). Приготовление исходного нанокристаллического порошка рения с размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) ~25 нм описано в [14]. Механические смеси такого рения с аморфным бором, взятые в определенных пропорциях (указаны в табл. 1), тщательно перетирали и запрессовывали в графитовый нагреватель, служащий одновременно реакционной камерой. В ряде опытов для уточнения роли графита в процессе формирования боридных фаз для изоляции стенок нагревателя использовали нитрид бора (опыты 3—5). Затем образцы подвергали обработке при различных квазигидростатических давлениях (4—10 ГПа) и температуре 1800 °С в течение определенного времени с последующей закалкой до комнатной температуры. После этого образцы извлекались для дальнейшего исследования при комнатной температуре. Новая моноклинная модификация Re₃B была получена в опытах без использования BN (см. табл. 1 и 2).

Рентгенографическое исследование полученных продуктов проводили на дифрактометрах STOE STADI-P (CuK_{α1}-излучение, в геометрии "на прохождение", позиционно-чувствительный детектор "mini PSD", интервал углов 2θ 5—120°, шаг 0,02°, в Центре коллективного пользования "Рентгеноструктурный анализ" Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург) и ARL X'TRA (CuK_α-излучение, полупроводниковый детектор). В качестве внешнего эталона

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики изученных фаз Re₃B

Параметр	Фаза		
	α	β'	β
Сингония	Ромбическая*	Моноклинная	Моноклинная
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	2,8916(2), 9,3167(6), 7,2869(5)	9,3283(6), 2,8869(2), 7,2927(5)	9,3636(6), 2,8782(2), 7,3264(5)
β , град.	—	91,244(4)	92,487(4)
Пр. гр.	<i>Стст</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
<i>V</i> , Å ³	195,35	196,90	197,26(3)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V/Z</i> , Å ³	48,84	49,23	49,32
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	19,361	19,209	19,175
Опыт	1	1	2

* Данные [21]: *a* = 2,896, *b* = 9,317, *c* = 7,270 Å.

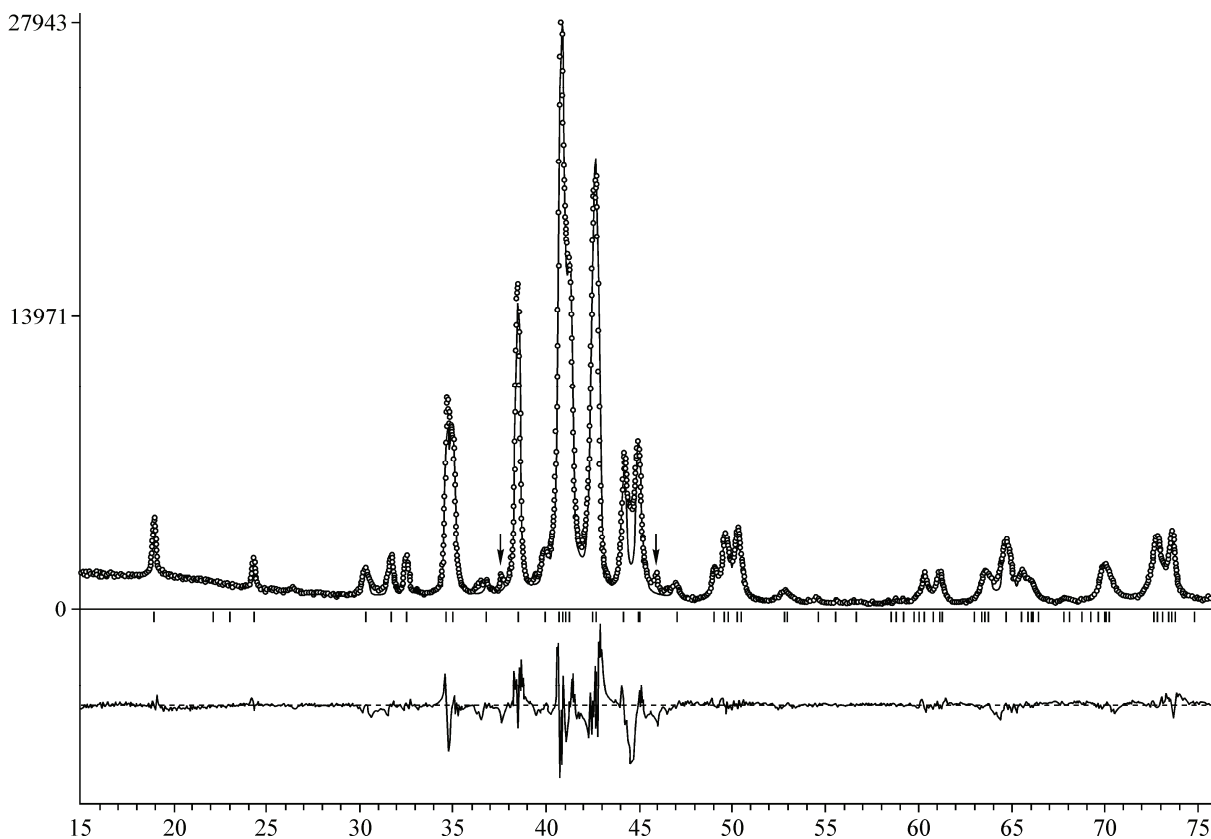


Рис. 1. Результат полнопрофильного уточнения (программа PowderCell) дифрактограммы образца, полученного в опыте 2.

Штрихами показаны теоретические положения дифракционных линий β - Re_3V . Стрелки указывают на линии примесной фазы $\text{ReC}_{0,5}$

использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5,43075(5) \text{ \AA}$). Для идентификации возможных примесных фаз использовали базу дифракционных стандартов ICDD PDF-2 Release 2009 [3]. Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) уточняли методом полнопрофильного анализа по программе PowderCell 2.4 [15]. Для расчета теоретической дифрактограммы Re_7B_3 , полученной в опыте 3, в качестве стартовой модели была использована структура Ru_7B_3 [16]. В результате уточнения получены следующие кристаллографические характеристики Re_7B_3 : $a = 7,5091$, $c = 4,8801 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3mc$, $V = 238,83 \text{ \AA}^3$. В случае моноклинной модификации Re_3V (см. опыты 1 и 2 в табл. 1) дифрактограммы индицировали по аналогии с известной ромбической модификацией [9] путем понижения симметрии с $Cmcm$ до $C2/m$. Фрагмент дифрактограммы образца, полученного в опыте 2, показан на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

При проведении полнопрофильного уточнения дифрактограммы моноклинной модификации Re_3V , полученной в опыте 2 (далее β -фаза), в качестве стартовой модели использовали структуру ромбического Re_3V [9] (далее α - Re_3V). Уточнение проводили по программному комплексу GSAS [17, 18]. Профиль дифракционных отражений аппроксимировали функцией псевдо-Войта: $I(2\theta) = \eta * L(2\theta) + (1 - \eta) * G(2\theta)$ (η — коэффициент смешения; L и G — функции Лоренца и Гаусса соответственно), а угловую зависимость ширины линий — соотношением $(\text{FWHM})^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W$, где FWHM — полная ширина линии на половине максимума. Уровень фона задавали в виде комбинации из 15 полиномов Чебышева. Кристаллографические характеристики даны в табл. 2. Координаты базисных атомов, их тепловые факторы, межatom-

ные расстояния, валентные углы и характеристики уточнения депонированы в Неорганический банк кристаллоструктурных данных ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; e-mail cysdata@fiz-karlsruhe.de) [4] под № 425949.

Структуру β - Re_3B использовали при проведении полнопрофильного уточнения моноклинной фазы, полученной в опыте 1 (β' - Re_3B). Кристаллографические характеристики α - Re_3B , β' - Re_3B и β - Re_3B даны в табл. 2.

Указанные в табл. 1 исходные соотношения Re:B показывают, на получение каких стехиометрических фаз мы рассчитывали. Проведенные эксперименты показывают, что конечные фазы (или их смеси) сильно обеднены по бору. Так, в опыте 1 вместо Re_7B_3 образовалась смесь трех кристаллических фаз, в том числе моноклинная модификация Re_3B . Кроме нее в этом образце были обнаружены α - Re_3B и твердый раствор внедрения на основе ГПУ решетки рения с параметрами: $a = 2,7910$, $c = 4,4622 \text{ \AA}$ (для сравнения $a_{\text{Re}} = 2,7609$, $c_{\text{Re}} = 4,4576 \text{ \AA}$ [3, 01-089-2935]). В опыте 2 при исходном соотношении Re:B = 7:3 получен практически однофазный образец β - Re_3B . Примесь $\text{ReC}_{0,5}$, образующаяся при взаимодействии рения со стенками графитового нагревателя, составляет 1 вес.%. В опыте 3 вместо Re_3B образовался твердый раствор внедрения на основе структуры рения. Параметры этой фазы — $a = 2,7932$ и $c = 4,4635 \text{ \AA}$ — близки к ПЭА аналогичного твердого раствора, полученного в опыте 1. Опыт 4 был направлен на проверку данных работ [19, 20]. В первой сообщалось о получении фазы ReB со структурой TiB ($a = 6,12$, $b = 3,60$, $c = 4,56 \text{ \AA}$), а во второй была описана фаза Re_4B_4 ($a = 4,201$, $c = 7,774 \text{ \AA}$, пр. гр. $I4_1/amd$). Нам не удалось получить ни одну из них. Вместо этого были получены две фазы из противоположных концов фазовой диаграммы — ReB_2 и Re_7B_3 . Полученные нами ПЭА Re_7B_3 (приведены ранее в разделе "Эксперимент") хорошо согласуются с данными [21] ($a = 7,516$, $c = 4,890 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3/mc$). При соотношении Re:B = 1:3 в опыте 5 был получен однофазный образец ReB_2 . Структура этой фазы была впервые определена в работе [22]. В последнее время в связи с обнаружением у этой фазы уникальных характеристик она неоднократно уточнялась. Можно отметить хорошее согласие полученных нами характеристик (опыт 4: $a = 2,8985$, $c = 7,4798 \text{ \AA}$; опыт 5: $a = 2,9016$, $c = 7,4841 \text{ \AA}$) с результатами прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, выполненного в работе [8].

Еще раз отметим, что состав полученных нами кристаллических фаз избыточен по рению (в сравнении с заданными в опытах соотношениями Re:B). С такой ситуацией сталкивались практически все исследователи этой системы. Так как дифракционных линий бора мы на дифрактограмме не наблюдаем, очевидно, что бор присутствует в образцах в рентгеноаморфном виде. Косвенно это подтверждается быстрой деградацией полученных изначально очень прочных таблеток. На это указывает и невысокое качество снимков, полученных на электронном микроскопе (рис. 2) — наличие бора на поверхности образца приводит к заряду поверхности образца.

Анализируя данные табл. 2 с кристаллографическими характеристиками трех модификаций Re_3B , можно отметить повышение значения V/Z с увеличением угла моноклинности. Рассмотрим, с чем это может быть связано. На рис. 3 представлены кристаллические структуры ромбической и моноклинной модификаций Re_3B в направлении коротких осей. Хорошо видно, что структуры подобны. В ромбической модификации атомы бора располагаются в пятиугольных каналах, образованных атомами рения, при этом расстояния Re—B: $2,229(\times 2)$, $2,234(\times 4)$ и $2,531(\times 2) \text{ \AA}$. Кроме этого, в этой структуре можно также выделить два типа ромбических каналов (показаны штриховыми линиями), образованных искаженными октаэдрами, размеры которых не допускают размещения атомов бора. Окружение наиболее подходящих позиций $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ и $(1/2 \ 0 \ 0)$ шести ато-

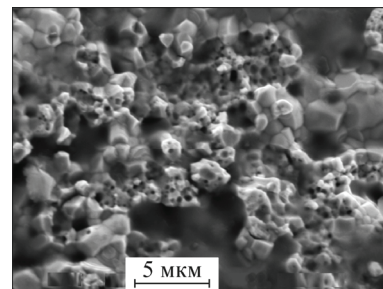


Рис. 2. Разлом образца, полученного в опыте 3 (электронный микроскоп JSM-5700). Зерна представляют собой твердый раствор внедрения на основе структуры Re

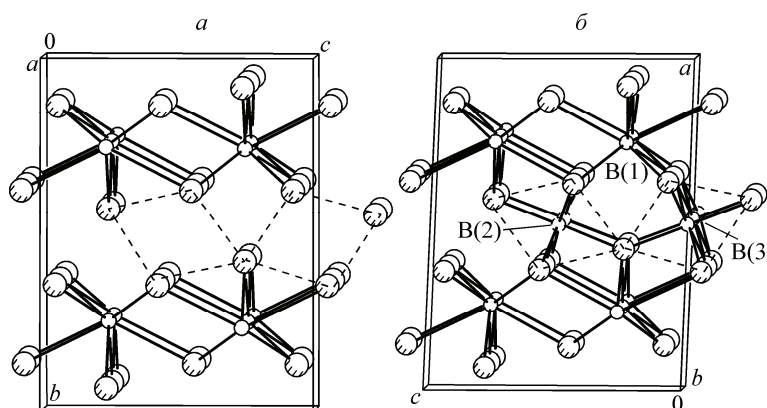


Рис. 3. Кристаллические структуры ромбической (а) и моноклинной (б) модификаций Re_3B

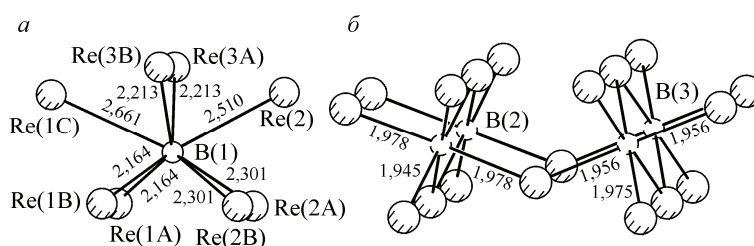


Рис. 4. Координационные полиэдры атомов бора в структуре моноклинной модификации Re_3B

мов Re на расстояниях $1,940(\times 2)$ и $1,965(\times 4)$ Å. Моноклинное искажение в плоскости bc приводит к тому, что в $\beta\text{-Re}_3\text{B}$ указанные позиции становятся неравнозначными (см. рис. 3, б), а расстояния до атомов Re в целом увеличиваются (рис. 4, б). Такое увеличение логично связать с частичным заселением этих позиций атомами бора. На рис. 4, б показано окружение возможных позиций атомов бора B(2) и B(3). Сравнивая объемы координационных полиэдров, можно сказать, что позиция B(3) предпочтительнее. Другой вопрос заключается в определении заселенности указанных позиций, так как большая разница рассеивающих способностей атомов бора и рения приводит к непреодолимым для рентгеноструктурного анализа поликристаллов затруднениям. С учетом этих соображений формулу изученной моноклинной модификации можно представить лишь в виде $\beta\text{-Re}_3\text{B}_{1+x}$.

Таким образом, в настоящей работе в условиях высоких давлений и температур (10 ГПа, 1800 °C), с использованием нанокристаллического рения и аморфного бора, методом закалки получен ряд боридов рения. Основной интерес представляет моноклинная модификация Re_3B . Методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов изучено ее строение и показано, что ее следует рассматривать как фазу переменного состава $\text{Re}_3\text{B}_{1+x}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung H.-Y., Weinberger M.B., Levine J.B. et al. // Science. – 2007. – **316**. – P. 436 – 439.
2. Aronsson B., Stenberg E., Aselius J. // Acta Chem. Scand. – 1960. – **14**, N 3. – P. 733 – 741.
3. PDF-2. Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data. – Pennsylvania, USA, 2009.
4. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2011.
5. la Placa S.J., Post B. // Acta Crystallogr. – 1962. – **15**. – P. 97 – 99.
6. Peng Feng, Liu Qiang, Fu Hongzhi, Yang Xiangdong // Solid State Commun. – 2009. – **149**. – P. 56 – 59.
7. Zogal O.J., Fojud Z., Herzig P., Pietraszko A., Lyashchenko A.B., Jurga S., Paderno V.N. // J. Appl. Phys. – 2009. – **106**. – P. 033514-1 – 033514-5.
8. Frotscher M., Hoelzel M., Albert B. // Zeit. Anorg. Allgem. Chem. – 2010. – **636**, N 9-10. – S. 1783 – 1786.

9. *Aronsson B., Backman M., Rundkvist S.* // Acta Chem. Scand. – 1960. – **14**, N 5. – P. 1001 – 1005.
10. *Портной К.И., Ромашов В.М.* // Порошковая металлургия. – 1968. – № 2. – С. 41 – 44.
11. *Громилов С.А., Дьячкова Т.В., Тютюнник А.П., Шубин Ю.В., Шушарина Е.А., Зайнулин Ю.Г.* // Тез. докл. 7 Семинара СО РАН—УрО РАН "Термодинамика и материаловедение". – Новосибирск, 2010.
12. *Федотенко Т.М., Дьячкова Т.В., Тютюнник А.П., Зайнулин Ю.Г., Громилов С.А.* // Тез. докл. Всерос. конф. "Химия твердого тела и функциональные материалы". – Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
13. *Брэдли К.* Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. – М.: Мир, 1972.
14. *Громилов С.А., Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю. и др.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 520 – 525.
15. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.
16. *Aronsson B.* // Acta Chem. Scand. – 1959. – **13**. – P. 109 – 114.
17. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* // General Structure Analysis System (GSAS). – Los Alamos National Laboratory, 2004. – Report LAUR 86-748.
18. *Toby B.H.* // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**. – P. 210 – 213.
19. *Минкевич А.Н.* // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1961. – № 8. – С. 9 – 15.
20. *Zavalii P.Yu., Mykhalenko S.I., Kuz'ma Yu.B.* // J. Alloys Compd. – 1994. – **203**. – P. 55 – 59.
21. *Kawano A., Mizuta Y., Takagiwa H., Muranaka T., Akimitsu J.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 2003. – **72**, N 7. – P. 1724 – 1728.
22. *Binder J., la Placa S.J., Post B.* Boron synthesis, structure and properties / Ed. I.A. Kohn. – N. Y.: Plenum Press., 1960.