

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБИДОВ БОРА РАЗЛИЧНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

**Е.В. Лифшиц, Э.П. Шевякова, И.Т. Остапенко, Е.П. Березняк, Л.А. Саенко**  
*ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и кристаллооптики изучены особенности ИК-спектров поглощения и отражения карбидов бора различной стехиометрии:  $B_4C$  и  $B_{6,5}C$ . Установлено, что в зависимости от химической чистоты, структурного совершенства и стехиометрии соединения  $B_4C$  и  $B_{6,5}C$  отличаются по ИК-спектрам поглощения и отражения. Приведены основные частоты максимумов поглощения в области  $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ , которые могут служить надёжным критерием при установлении химической чистоты и стехиометрии соединений в системе бор – углерод.

Карбиды бора, как и карбид кремния, относятся к карбидным фазам металлов, характеризующимся ковалентной связью. Карбид бора стехиометрического состава отвечает формуле  $B_4C$  и представляет собой высокотемпературный полупроводник (р-типа), с температурой плавления  $\sim 2470 \text{ }^\circ\text{C}$  и чрезвычайно высокой химической стойкостью, обладающий хорошими поглощающими способностями (поглотитель нейтронов) [1, 2].

$B_4C$  можно рассматривать как своеобразную фазу внедрения атомов углерода в пустоты, близкой к плотной упаковке икосаэдров бора, так что его химическую формулу следует записать как  $B_{12}C_3$ . Установлено, что помимо  $B_4C$ , в системе В-С существует ещё одно соединение:  $B_{6,5}C$  [3, 4].

Рентгеновские характеристики  $B_4C$  исследованы довольно подробно. Инфракрасные спектры этого соединения изучены недостаточно полно, отсутствуют данные и относительно спектров карбида бора различной химической чистоты. Вместе с тем, ИК-спектры поглощения и отражения вещества являются важной характеристикой, позволяющей определить ряд физических параметров, таких как коэффициент поглощения, действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, энергия активации и др.

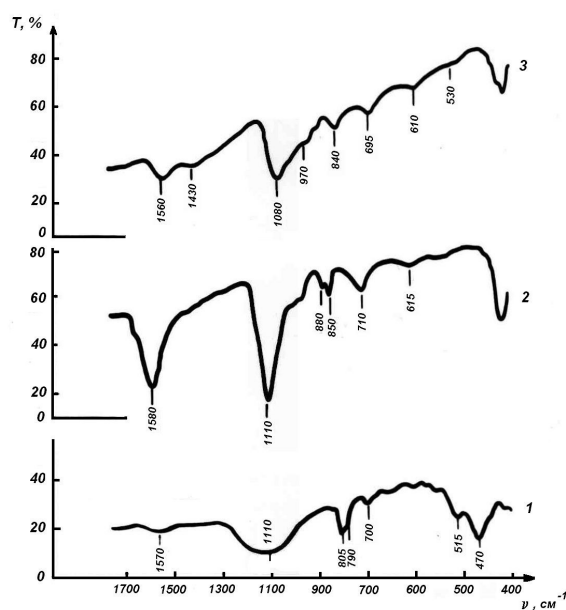
Инфракрасные спектры поглощения записывались на спектрофотометре УР-20 (Карл Цейсс, Йена) и отражения на приборе ИКС-22 с отражательной приставкой ИПО-22. Образцы для съёмки приготавливались методом запрессовывания порошка в матрицу из бромистого калия (0,5 мас.%) при давлении  $7500 \text{ кг/см}^2$ . Кристаллооптические константы измерялись на поляризационном микроскопе ПОЛАМ 211-Л с помощью высокопреломляющих иммерсионных сред (сплавов селена и серы).

В качестве исходного материала использовался порошок чистого карбида бора, полученного при синтезе из элементов методом горячего прессования [5].

Химический анализ исходного порошка и горячепрессованного образца показан в табл. 1. Для сравнения в ней приведены составы химически чи-

стого карбида бора, изготовленного в Институте физики Грузии магнийтермическим методом [6] и карбида технической чистоты (ГОСТ 57-4462).

На рисунке изображены спектры поглощения карбида бора химически чистого и технической чистоты. Здесь же показан спектр соединения  $B_{6,5}C$ . Частоты максимумов полос поглощения приведены в табл. 2, а отражения – в табл. 3, где содержатся и сведения других авторов [7, 8].



*Инфракрасные спектры поглощения карбидов различной стехиометрии: 1 – карбид бора технической чистоты; 2 – карбид бора химически чистый; 3 – карбид бора  $B_{6,5}C$*

Сравнение инфракрасных спектров химически чистого и технического карбида бора показывает, что они значительно отличаются между собой. Основные полосы в спектре чистого  $B_4C$  резкие и интенсивные. Максимумы их:  $1100, 850, 710$  и  $420 \text{ см}^{-1}$ . Первые три полосы обусловлены валентными колебаниями системы В-С, а последняя полоса связывается с деформационными колебаниями.

Кроме того, в спектре наблюдается очень интенсивная полоса с максимумом  $1580\text{ см}^{-1}$ , которую, скорее всего, следует объяснить технологическими особенностями получения чистого карбида бора. В спектре технического карбида бора эта полоса выражена слабо, почти не проявляется в нём полоса с максимумом  $850\text{ см}^{-1}$ , и наблюдается характерный дублет в области  $800\text{ см}^{-1}$  (принадлежащий примеси  $\text{SiO}_2$ ). Полосы, связанные с валентными колебаниями В-С (в области  $1100$  и  $700\text{ см}^{-1}$ ), совпадают. В области низких частот у чистого  $\text{B}_4\text{C}$  максимум резкой и интенсивной полосы лежит при  $420\text{ см}^{-1}$ , у технического  $\text{B}_4\text{C}$  полоса более диффузная, и максимум её сдвинут в высокочастотную область (в результате

наличия примеси  $\text{SiO}_2$ ). По пропусканию спектры технического и чистого  $\text{B}_4\text{C}$  существенно отличаются: последний значительно лучше пропускает ИК-излучение (в области  $2100\text{ см}^{-1}$  пропускание равно 10 и 34%, а в области  $1170\text{ см}^{-1}$  – соответственно 6 и 60 %).

Сравнение спектров двух стехиометрических соединений  $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{B}_{6,5}\text{C}$  показывает, что ИК-спектроскопия позволяет различить два соединения системы В-С, находящиеся в различной стехиометрии. Их различие проявляется в сдвиге основных полос поглощения в низкочастотную область спектра на  $10...30\text{ см}^{-1}$  (см. табл.2). Пропускание образцов  $\text{B}_{6,5}\text{C}$  меньше, чем  $\text{B}_4\text{C}$ .

**Таблица 1**

**Химический состав образцов карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$  различной химической чистоты**

Номер образца	Химический состав, мас.%									
	$\text{B}_{\text{общ}}$	$\text{B}_{\text{своб}}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{\text{общ}}$	Fe	Si	Al	Mg	S	Содержание примеси
1	78,2	0,50	0,25	21,5	-	-	-	-	0,04	0,2
2	78,2	-	-	21,1	-	0,05	-	0,012	-	0,35
3	72,3	-	0,10	24,3	1,8...2,5	0,16	-	-	-	2,2
4	78,4	0,15	0,05	21,4	0,03	0,14	0,10	0,003	0,04	0,2

Образцы: 1 – карбид бора  $\text{B}_4\text{C}$  химической чистоты; 2 –  $\text{B}_4\text{C}$  химической чистоты, синтезированный в ИФ АН Грузии [7]; 3 –  $\text{B}_4\text{C}$  технической чистоты (Запорожского завода); 4 – изделие из горячепрессованного химически чистого карбида бора.

**Таблица 2**

**Максимумы полос поглощения в инфракрасных спектрах карбидов бора различной стехиометрии**

Основные частоты максимумов, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$			Литературные данные			Отнесение
$\text{B}_4\text{C}$ чистый	$\text{B}_4\text{C}$ техн.	$\text{B}_{6,5}\text{C}$	[5]	[9]	[11]	
1580 о.с. 1570 пер 1545 "	1570 сл.	1560 ср. 1550...1540 ср.	1560 ср.сл.			$\nu_a$ C-B-C
1410 е.з		1430 пл. 1415 ср.			1340 сл.	
1100 о.с	1170 пер. 1100...1110 с. шир		1085 с.	1075	1070 ср.	$\nu_a$ C-B <sub>3</sub>
1020 пл.	1010 пер.	1080 ср. 1030 пер.			970 сл.	
960 пичек 880 сл. 850 ср.	955 е.з. 850" 850 "	970" 950" 870 е.з.	945 сл. 865"			$\nu_s$ C-B <sub>3</sub>
	805 с. 790 ср.	842 ср.		790	840 сл.	$\nu_1$ B12 $\nu_1$ B12
710 ср.	700 ср.сл.	725...720 пл.	703 ср.		720 сл. 700 сл.	
615 сл.	615 е.з. 560 пл.	695 ср. 610 сл. шир.	605 сл.			$\nu_1$ B12
535 сл. шир.	522 ср. 470 о.с. 420е.з.	530 пл.			465 сл.	$S_a$ C-B-C
420 сл.		430 пер. 420 с.	410 ср.		400ср	

В табл. 3 приведены частоты максимумов на спектрах отражения полированных образцов В<sub>4</sub>С и В<sub>6,5</sub>С. Характерные пики лежат в области 1200...700 см<sup>-1</sup>. В области 4000...1700 см<sup>-1</sup> отражение всюду одинаковое: 20%. Сравнение спектров отражения карбидов различной стехиометрии показывает, что максимумы отражения в спектре В<sub>6,5</sub>С сдвинуты в низкочастотную область относительно спектра В<sub>4</sub>С. Следует отметить, что полученный нами спектр отражения В<sub>4</sub>С совпадает со спектром, описанным в [9, 10].

**Таблица 3**  
**Максимумы полос в инфракрасных спектрах отражения карбидов бора различной стехиометрии**

Основные частоты максимумов, ν, см <sup>-1</sup>		Литературные данные [5]
В <sub>4</sub> С чистый	В <sub>6,5</sub> С	В <sub>4</sub> С
1560 шир.	1530 шир.	1527
1120 пл.		
1080 с.	1065 с.	1082
950	940	952
845 сл.	885 сл.	840
700 ср.	695 ср.	695

Проведенное исследование позволяет установить, что содержание углерода в карбиде влияет на полосы, чувствительные к ближнему порядку. С уменьшением содержания углерода они сдвигаются в низкочастотную область, что, возможно, обусловлено искажением симметрии октаэдра MeC: при повышении концентрации углеродных вакансий, т.е. превращение его в <MeC<sub>6-x</sub> x>.

Известно, что в карбиде бора присутствует свободный углерод, сильно влияющий на его коррозионную стойкость, способность к прессованию, механические свойства. Обычно количество свободного углерода определяется рентгеновскими методами. Представлялось интересным выяснить возможность определения углерода по ИК-спектрам образцов карбида. Были проведены опыты на искусственных смесях карбида бора с сажей, которые показали, что присутствие углерода приводит к уменьшению пропускания и параллельному смещению кривых. Проведенное измерение смещения фона спектров (по оптической плотности) позволяет ориентировочно определять содержание углерода в интервале концентраций 2...10 мас.%. При большей концентрации углерода концентрационный ход не наблюдался.

Косвенным подтверждением этого положения могут служить исследования авторов [12], которые объясняют дырочную проводимость соединения В<sub>4</sub>С его способностью к образованию фаз переменного состава, в которых компонент более низкой валентности (В) замещает компонент с более высокой валентностью (С). Следствием этого является образо-

вание акцепторных уровней или блуждающих подвижных дырок в системе валентных связей В-С.

Кристаллооптические параметры карбида бора измерены на тонкодисперсных образцах различной стехиометрии. Показатели преломления агрегатных сгустково-микрозернистых образований имеют следующие значения: для химически чистого В<sub>4</sub>С N<sub>агр</sub>=2,23 ± 0,01; для технического В<sub>4</sub>С – 2,28 ± 0,01; для чистого В<sub>6,5</sub>С – 2,25 ± 0,01.

Другим важным вопросом, который представлялось интересным исследовать в настоящей работе оптическими методами, является вопрос о радиационной стойкости карбидов бора. С этой целью образцы карбида бора были облучены на линейном ускорителе электронами с энергией 5 Мэв при дозах 8,6·10<sup>17</sup>...5·10<sup>18</sup> эл/см<sup>2</sup>. Облучение сказалось различным образом на чистом и техническом карбиде. В спектре чистого карбида положение полос и их интенсивность изменились мало. У облученных образцов технического карбида вид спектра изменился сильнее, чем у чистого В<sub>4</sub>С. Уровень пропускания значительно повысился, пики стали более характерными. У В<sub>6,5</sub>С спектр облученного образца отличается от исходного незначительно. Можно предположить, что резкие изменения, имеющие место в техническом карбиде бора, обусловлены дефектами, связанными с содержащимися в нём примесями.

Проведенные исследования позволили провести сравнение ИК-спектров поглощения и отражения (в области 4000...400 см<sup>-1</sup>) карбидов бора различной химической чистоты и стехиометрии, установить характер видоизменений ИК-спектров и оптических параметров в зависимости от степени совершенства структуры соединения и содержания примесных добавок. Можно рассматривать применяемый комплекс оптико-спектральных исследований как надёжный инструмент для определения структурно-фазового состояния материалов на основе карбидов бора, широко используемых в качестве высокопрочной, высокотемпературной и поглощающей керамики в различных областях современного материаловедения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач и др. *Бор, его соединения и сплавы*. Киев: «Наукова думка», 1960, с. 158 – 172
2. В.П. Гольцев, Т.М. Гусева. Свойства и поведение карбида бора под облучением // *Материалы Всесоюзной конф. по реакторным материалам*. Димитровград, 1973, с. 293 – 316.
3. В.И. Маткович, Дж. Экономи, В.Д. Смит. О расположении атомов углерода в структурах и свойства типа карбида бора // *В сб.: Бор, получение, структура и свойства*. М.: «Наука», 1974, с. 183 – 195.
4. Т.Я. Косолапова. *Карбиды*. М.: «Металлургия». 1968. 300 с.

- 5.H. Werheit, H. Binnerbruck A. Hausen, Optical properties of boron carbide and comparison with  $\beta$ -rhombohedral boron // *Phys. Stat. Solidi*. 1971, v. 47, p. 153 – 158.
- 6.И.Т. Остапенко, В.В. Слёзов, Р.В. Тарасов и др. Кинетика уплотнения карбида бора при горячем прессовании // *Порошковая металлургия*. 1972, № 5, с. 38 – 43.
- 7.И.А Байрамишвили., Г.Н. Бахия, Ш.А. Ломадзе и др. Исследование структуры и некоторых свойств высококистотного карбида бора // *В сб.: Бор, получение, структура и свойства*. М.: «Наука», 1974, с. 1772 – 1780.
- 8.E.Q. Brancee, J.L. Mergrava, V.W. Melocha. IR spectra of the inorganic solid. II Oxides, nitrides, carbides and borides // *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1957, v. 5, p. 48 – 54.
- 9.А.Д. Панасюк, В.К. Казаков. ИК-спектры материалов системы карбид-нитрид кремния // *В сб.: Высокотемпературные карбиды*. Киев: «Наукова думка», 1975, с. 48 – 51.
- 10.С.И. Алямовский, Г.П. Швейкин П.В. Гельд. ИК-спектры поглощения карбидов и низших окислов V, Nb и Ta // *ЖНХ*. 1967, т. 12, № 7, с. 1738 – 1742.
- 11.R.A. Nyquist, K.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compound (3800 - 45  $\text{cm}^{-1}$ ) // *Academica Press*. N.-Y. 1971, 504 p.
- 12.В.С. Нешпор, В.П. Никитин, В.В. Работнов. Некоторые физические свойства пиролитического карбида бора // *В сб. «Тугоплавкие карбиды»*. Киев: «Наукова думка», 1970, с. 132 – 138.

### ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБИДІВ БОРУ РІЗНОЇ СТЕХІОМЕТРІЇ

*Е.В. Ліфшиць, Е.П. Шев'якова, І.Т. Остапенко, О.П. Березняк, Л.О. Сасенко*

Методами ік-спектроскопії та кристалооптики вивчено особливості ік-спектрів поглинання та відбитку карбідів бору різної стехіометрії:  $\text{B}_4\text{C}$  та  $\text{B}_{6,5}\text{C}$ . Встановлено, що в залежності від хімічної чистоти, структурної досконалості та стехіометрії сполуки  $\text{B}_4\text{C}$  та  $\text{B}_{6,5}\text{C}$  відрізняються за ік-спектрами поглинання та відбитку. Наведено основні частоти максимумов поглинання в області  $4000\text{...}400\text{ см}^{-1}$  та відбитку в області  $4000\text{...}700\text{ см}^{-1}$ , які здатні служити надійним критерієм встановлення хімічної чистоти та стехіометрії сполук у системі В-С.

### IR-SPECTROSCOPY OF THE DIFFERENT STOICHIOMETRY BORON CARBIDES

*E.V. Lifshitz, E.P. Shevyakova, I.T. Ostapenko, E.P. Bereznyak, L.A. Sayenko*

The methods of IR spectroscopy and crystal optics were used to study especial properties IR absorbed and reflection spectrums of the different stoichiometry boron carbides:  $\text{B}_4\text{C}$  and  $\text{B}_{6,5}\text{C}$ . It has been shown that optics properties (IR spectrum in the region  $4000\text{...}400\text{ cm}^{-1}$ ) of compounds:  $\text{B}_4\text{C}$  and  $\text{B}_{6,5}\text{C}$  can be the reliable criterion for determined the chemical purity and stoichiometry compounds in the system B-C.