

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ $B_6S$ И $B_6Se$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Т.А. Гордеева, Б.А. Кульницкий, В.Д. Бланк, В.Л. Соложенко

Татьяна Андреевна Гордеева (ORCID 0000-0002-8894-107X)\*, Борис Арнольдович Кульницкий (ORCID 0000-0001-5482-3123), Владимир Давыдович Бланк (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu\*

Владимир Леонидович Соложенко (ORCID 0000-0002-0881-9761)

LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, 99 avenue J.-B. Clement, 93430 Villetaneuse, France

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu

*В настоящей работе было проведено исследование особенностей структуры новых халькогенидов бора  $B_6S$  и  $B_6Se$  с орторомбической кристаллической решеткой, синтезированных в условиях высоких давлений и высоких температур, методами электронной микроскопии высокого разрешения на приборе JEM-2010. В структуре этих соединений присутствуют икосаэдры, в каждой из двенадцати вершин которых расположены атомы бора. У таких соединений обычно наблюдаются высокие температуры плавления, интересные электронные и термические свойства, а также высокие механические свойства. Структура материалов, синтезированных под давлением, обычно содержит многочисленные дефекты, которые оказывают серьезное влияние на их свойства. В настоящей работе в обоих материалах были обнаружены двойники по двум плоскостям: (101) и (002), а также трещины по плоскостям (002) и (011). В плоскостях (011), наряду с трещинами, были также обнаружены деформационные полосы. Установлено, что одна из плоскостей двойникования, (002) одновременно является плоскостью, в которой образуются трещины, тогда как другая плоскость, (011), в которой появляются не только трещины, но и деформационные полосы, не связана с двойникованием. В работе обсуждаются особенности деформационного процесса: последовательность превращения двойников в трещины, а также деформация и разрушение икосаэдров в кристаллических решетках исследуемых материалов, приводящие к образованию деформационных полос и трещин. Результаты проведенных исследований согласуются с известными данными о том, что хрупкое разрушение кристалла происходит в плоскостях, которые характеризуются наибольшей плотностью атомов.*

**Ключевые слова:**  $B_6S$ ,  $B_6Se$ , просвечивающая электронная микроскопия, двойникование

## STRUCTURAL FEATURES OF $B_6S$ AND $B_6Se$ SYNTHESIZED AT HIGH PRESSURE

T.A. Gordeeva, B.A. Kulnitskiy, V.D. Blank, V.L. Solozhenko

Tatyana A. Gordeeva (ORCID 0000-0002-8894-107X)\*, Boris A. Kulnitskiy (ORCID 0000-0001-5482-3123), Vladimir D. Blank (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu\*

Vladimir L. Solozhenko (ORCID 0000-0002-0881-9761)

LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, 99 avenue J.-B. Clement, 93430 Villetaneuse, France

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu

*In the present work, the structure of new boron-rich chalcogenides, orthorhombic  $B_6S$  and  $B_6Se$ , synthesized under high pressures and high temperatures, has been studied by high-resolution electron microscopy. The structure of these compounds contains icosahedrons with boron atoms in each of their twelve vertices. Such compounds typically have high melting temperatures, interesting electronic and thermal properties, and superior mechanical properties. The structure of pressure-synthesized materials usually contains numerous defects that have a significant impact on their properties. In the present work, twins along two planes, (101) and (002), as well as cracks along planes (002) and (011), were found in both materials. In planes (011), deformation bands were detected in addition to cracks. It was found that one of the twinning planes, (002), is also the plane in which cracks form, while the other plane, (011), in which not only cracks but also deformation bands appear, is not related to twinning. The paper discusses the characteristics of the deformation process: the sequence of twin transformation into cracks, as well as the deformation and fracture of icosahedra in the crystal lattices of the studied materials, leading to the formation of deformation bands and cracks. The results of these studies are consistent with the known data that the brittle fracture of a crystal occurs in the planes characterized by the highest atomic density.*

**Key words:**  $B_6S$ ,  $B_6Se$ , transmission electron microscopy, twinning

**Для цитирования:**

Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д., Соложенко В.Л. Структурные особенности  $B_6S$  и  $B_6Se$ , синтезированных при высоких давлениях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 84–88. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.9y.

**For citation:**

Gordeeva T.A., Kulnitskiy B.A., Blank V.D., Solozhenko V.L. Structural features of  $B_6S$  and  $B_6Se$  synthesized at high pressure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 84–88. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.9y.

## ВВЕДЕНИЕ

В структуре многих соединений бора присутствуют икосаэдры  $B_{12}$  – двенадцатигранники, в каждой из вершин, которых расположены атомы бора [1]. Структуры, содержащие икосаэдры, широко распространены в природе. Они встречаются в молекулах, вирусах, минералах и керамике. Такие структурные элементы во многих случаях приводят к экстраординарным свойствам [2]. Материалы, содержащие икосаэдры бора, характеризуются высокими температурами плавления, многообещающими электронными и термическими свойствами, химической инертностью и выдающимися механическими свойствами. В зависимости от присутствия других элементов, свойства подобных материалов могут изменяться в широких пределах. Поэтому в последнее время проводится широкое изучение существующих и поиск новых соединений с высоким содержанием бора [1–5]. Керамические материалы, содержащие икосаэдры бора, демонстрируют широкий спектр свойств и структурных особенностей. Структурные изменения и механизмы, которые ведут к превращениям, двойникованию и аморфизации в этих материалах не полностью понятны. Два новых халькогенида бора,

$B_6S$  и  $B_6Se$ , были недавно синтезированы в условиях высоких давлений и температур [6], в которых были обнаружены двойники и политипы [7]. Структура материалов, синтезированных под давлением, обычно содержит многочисленные дефекты: дислокации, дефекты упаковки, двойники, деформационные полосы и т.п. Присутствие дефектов оказывает серьезное влияние на электрические, оптические, механические и другие свойства этих материалов [8]. Целью настоящей работы было исследование структуры  $B_6S$  и  $B_6Se$  методами электронной микроскопии высокого разрешения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Новые халькогениды бора,  $B_6S$  и  $B_6Se$ , были синтезированы при 6,1 ГПа и 2700 К в аппарате высокого давления типа «тороид». Детальное описание методики синтеза приведено в [9]. По данным рентгеновской дифрактометрии (TEXT 3000 Inel,  $CuK\alpha_1$  излучение), полученные  $B_6S$  и  $B_6Se$  имеют орторомбическую решетку (пространственная группа  $Pnma$ ) с параметрами  $a = 0,582$  нм,  $b = 0,530$  нм,  $c = 0,821$  нм; и  $a = 0,595$  нм,  $b = 0,536$  нм,  $c = 0,838$  нм, соответственно. Электронно-микроскопические исследования были выполнены на

приборе JEM-2010, оборудованном приставкой энергодисперсионного микроанализа (EDS).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопический анализ показал, что исследуемые порошки состояли из частиц размером от 20 нм до 100 нм. Многие частицы содержали двойниковые структуры. На рис. а показаны двойники в  $B_6Se$ . Плоскостью двойникового является плоскость (002). На рис. б показаны двойники в  $B_6Se$  по плоскости (101). И те, и другие двойники обнаруживаются в обоих материалах. На рис. в стрелкой показан фрагмент  $B_6S$  с деформационной полосой в плоскости (011), в которой кристалличность нарушена, и образовался аморфный слой. Анализ многочисленных частиц показал, что часто в плоскостях (011) обнаруживаются еще и трещины. Плоскость (011) является плотноупакованной. Как деформационные полосы, так и трещины, наблюдавшиеся в  $B_6S$  и  $B_6Se$ , во многих случаях лежали в плоскостях (011). Подобные деформационные полосы наблюдали также в  $CdS$  [10] и  $V_4C$  [11], в кристаллической решетке которого помимо отдельных атомов бора и углерода выделяют также икосаэдры, состоящие из двенадцати атомов бора. Так же, как и в настоящей работе, трещины и аморфные полосы в  $V_4C$  после его обработки в планетарной мельнице [12] располагаются в одной и той же плоскости. Причиной искажений была названа деформация икосаэдров. Образование аморфных полос в процессе сдвиговой деформации в [13, 14] объяснили, как результат разрушения икосаэдров. В [15] было показано, что деформация и разрушение икосаэдров связано не с высокотемпературным плавлением, а с результатом локальных деформаций. Пластическая деформация локализуется часто в тонкой части образца. В большинстве случаев локализация сдвига связана со смягчением материала, которое может произойти по причинам, связанным с геометрией или распределением температуры [16]. Полосы сдвига наблюдали практически во всех типах материалов: металлах, поликристаллических сплавах, металлических стеклах, горных породах, керамике, органических материалах, полимерах и фуллеренах. Часто наряду с полосами сдвига наблюдаются также трещины. Известно, что сдвиговые полосы во многих материалах трансформируются в трещины. Подобный процесс наблюдали, например, в [17]. На рис. г показан фрагмент образца  $B_6S$ , в котором видны длинные и широкие трещины. В отличие от рис. в, они лежат в плоскости (002). Как следует из рис. а, плоскость (002) одновременно

является и плоскостью двойникового. Случаи совпадения плоскостей двойникового и трещин известны. Иногда в таких случаях возникают полости (каналы Розе) [18]. Образованию трещин могут способствовать двойники, которые образовались в результате деформации некоторых материалов [19, 20]. Образование трещин свидетельствует о спайности, свойстве кристаллов раскалываться в определенных кристаллографических направлениях, обусловленное строением их кристаллических решеток. Спайность – это хрупкое разрушение кристалла по системе кристаллографически определенных плоскостей, которые ориентированы по направлениям наиболее слабых связей в кристаллической решетке. Считается, что плоскости спайности имеют слабые связи между атомами [21]. Плоскости спайности и плоскости в кристаллической решетке, характеризующиеся наибольшей плотностью атомов, обычно совпадают. Считается, что направление развития трещины почти строго перпендикулярно направлению приложения нагрузки. Трещина может образоваться в случае, когда двойник встречается с границей зерна или каким-либо препятствием, концентрация напряжений в его вершине может вызывать образование трещины, либо появление двойников уже с иной ориентацией, либо напряжения релаксируют за счет интенсивной деформации скольжением. Распространение трещины происходит путем последовательного и повторяющегося разрыва атомных связей вдоль определенных кристаллографических плоскостей. В то же время в настоящей работе, судя по всему, образование трещин шло как вслед за образованием двойников, так и самостоятельно, без предварительного двойникового.

#### ВЫВОДЫ

Методами электронной микроскопии высокого разрешения исследованы особенности структуры новых халькогенидов бора  $B_6S$  и  $B_6Se$  с орторомбической кристаллической решеткой, синтезированных в условиях высоких давлений и высоких температур. В обоих материалах были обнаружены двойники по двум разным плоскостям (101) и (002), а также трещины по плоскостям (002) и (011). Трещинам в плоскости (002) могло предшествовать двойникование, тогда как в плоскости (011) трещины наблюдали, а двойники нет, что свидетельствует о двух разных механизмах образования трещин. Подтверждено, что хрупкое разрушение кристалла происходит в плоскостях, характеризующихся наибольшей плотностью атомов.

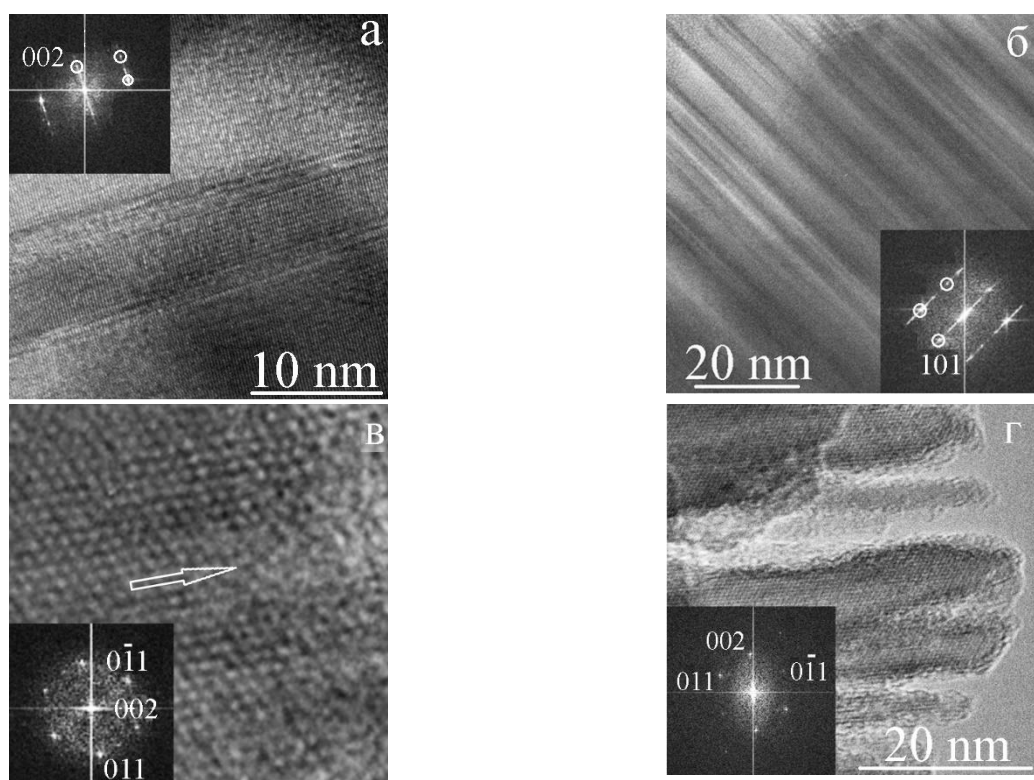


Рис. Двойники и трещины в  $B_6S$  и  $B_6Se$ : а) Двойники в  $B_6Se$ . Плоскость двойникования (002); б) двойники в  $B_6Se$  по плоскости (101); в) нарушения в структуре  $B_6S$  (разрывы) в плоскости (011); г) фрагмент образца  $B_6S$ , в котором видны длинные и широкие трещины, лежащие в плоскости (002)

Fig. Twins and cracks in  $B_6S$  and  $B_6Se$ : а) Twins in  $B_6Se$ ; the twinning plane is (002); б) twins in  $B_6Se$  in the plane (101); в) perturbations in the  $B_6S$  structure of (breaks) in the plane (011); г) fragment of the  $B_6S$  sample that shows long and wide cracks that lie in the plane (002)

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП в ФГБНУ ТИСНУМ (электронный микроскоп JEOL JEM 2010).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use at the FSBI TISNCM (JEOL JEM 2010 electron microscope).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Emin D. // *Physics Today*. 1987. V. 40. N 1. P. 55–62. DOI: 10.1063/1.881112.
2. Xie K.Y., An Qi, Sato T., Breen A.J., Ringer S.P., Goddard III W.A., Cairney J.M., Hemker K.J. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2016. V. 113. N 43. P. 12012–12016. DOI: 10.1073/pnas.1607980113.
3. Albert B., Hillebrecht H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. N 2. P. 8640–8668. DOI: 10.1002/anie.200903246.
4. Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chowalla M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. N 11. P. 3605–3628. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x
5. Kulnitskiy B.A., Blank V.D., Gordeeva T.A., Mukhanov V.A., Solozhenko V.L. // *Solid State Commun.* 2022. V. 354. P. 114886. DOI: 10.1016/j.ssc.2022.114886.
6. Cherednichenko K.A., Mukhanov V.A., Wang Z., Oganov A.R., Kalinko A., Dovgaliuk I., Solozhenko V.L. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 9277. DOI: 10.1038/s41598-020-66316-y.
7. Gordeeva T.A., Kulnitskiy B.A., Blank V.D., Solozhenko V.L. Polytypes and twins in new boron-rich chalcogenides  $B_6S$  and  $B_6Se$  synthesized at high pressure. *ChemRxiv*. Cambridge: Cambridge Open Engage. 2023. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-zwkhm.
8. Spitaler J., Estreicher S.K. // *Frontiers in Materials*. 2018. V. 5. P. 70. DOI: 10.3389/fmats.2018.00070.
9. Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Solozhenko V.L. // *J. Superhard Mater.* 2012. V. 34. P. 211–213. DOI: 10.3103/S1063457612030100.
10. Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю., Овсянников Д.А., Бланк В.Д. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 71–75.  
Gordeeva T.A., Kulnitskiy B.A., Popov M.Yu., Ovsyannikov D.A., Blank V.D. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 71–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.1y.

11. **Kulnitskiy B.A., Blank V.D., Levitas V.I., Perezhogin I.A., Popov M. Yu., Kirichenko A.N., Tyukalova E.V.** // *Mater. Res. Express*. 2016. V. 3. N 4. P.045601. DOI: 10.1088/2053-1591/3/4/045601.
12. **Annenkov M.R., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Blank V.D.** // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. P. 929–933. DOI: 10.1134/S106378341705002X.
13. **Reddy K.M., Guo J.J., Shinoda Y., Fujita T., Hirata A., Singh J.P., McCauley J.W., Chen M.W.** // *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 1052. DOI: 10.1038/ncomms2047.
14. **Annenkov M.R., Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Larionov K., Ovsyannikov D., Perezhogin I., Popov M.Yu., Sorokin P.B.** // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 1349-1353. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.001.
15. **Reddy K. M., Liu P., Hirata A., Fujita T., Chen M.W.** // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2483. DOI: 10.1038/ncomms3483.
16. **Bouil A. L., Amon A., McNamara S., Crassous J.** // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. N 24. P. 246001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.246001.
17. **Qu R.** // *J. Mater. Res.* 2009. 24. P. 3130–3135. DOI: 10.1557/jmr.2009.0374.
18. **Klassen-Neklyudova N.V.** // *Mechanical Twinning of Crystals*. New York: Plenum Press. 1964. 613 p. DOI: 10.1007/978-1-4684-1539-1.
19. **Luo Z.C., Liu R.D., Wang X., Huang M.X.** // *Acta Materialia*. 2018. V. 150. P. 59-68. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.03.004.
20. **Мильман Ю.В., Гончарова И.В.** // *Успехи физ. мет.* 2017. Т. 3. С. 265–294. **Milman Yu.V., Goncharova I.V.** // *Usp. Fiz. Met.* 2017. V. 3. P. 265–294. DOI: 10.15407/ufm.18.03.265.
21. **Lotfolahpour A., Zaеem M.A.** // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 197. P. 110642. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110642.

*Поступила в редакцию 16.05.2023*

*Принята к опубликованию 30.05.2023*

*Received 16.05.2023*

*Accepted 30.05.2023*