

**ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ
КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА И АЛМАЗА****Филоненко В.П., Зибров И.П., Анохин А.А.***Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Россия**¹Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия**filv@hppi.troitsk.ru*

Насыщенность решетки кристаллов кубического нитрида бора или алмаза точечными дефектами в виде атомов замещения или вакансий обеспечивает высокую подвижность атомов при спекании частиц в условиях термодинамической стабильности этих фаз. Активный массоперенос способствует формированию прочных границ раздела и получению компактов или композитов с высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Кроме этого индивидуальные микро- и нано-частицы с точечными дефектами приобретают новые качества. Так, легирование бором превращает алмаз из диэлектрика в проводник. При концентрации атомов бора 2-3% параметр элементарной ячейки увеличивается с 3.5667 Å до 3.5743 Å и появляется сверхпроводимость с $T_c \sim 4$ К [1,2]. Максимальная концентрация в алмазах более крупных атомов (Si, P, Ge) не превышает сотых долей процента. Они образуют примесно-вакансионные комплексы с различными люминесцентными характеристиками [3,4]. Легирование микрокристаллов кубического нитрида бора малыми количествами редкоземельных элементов также приводит к появлению люминесценции [5].

В данной статье представлены результаты по получению и анализу кристаллов кубического нитрида бора и алмаза с большой концентрацией точечных дефектов в виде атомов замещения. В работе использовались камеры высокого давления типа тороид. Синтез индивидуальных частиц кубического нитрида бора вели из смесей нитрида углерода (C_3N_4) с рентгеноаморфным бором, а алмаза - из смесей наноразмерного глобулярного углерода (НГУ) с М-карбораном ($B_{10}C_4H_{16}O_2$).

Ранее было показано, что максимальная степень замещения углеродом позиций бора и азота в нитриде бора достигается при использовании наноразмерных компонентов. По результатам рентгеновского уточнения структуры состав кристаллов был определен как $B_{0.92}C_{0.14}N_{0.94}$ [6], то есть в узлах решетки кубического нитрида бора находится около 7% углерода. Ячейка таких кристаллов увеличена почти на 1%. С учетом того, что в реакционной смеси было много кислорода, хемсорбированного на поверхности частиц исходных компонентов, было показано, что в позициях азота может находиться до 4% кислорода. Дополнительные эксперименты, проведенные на смесях с различным содержанием исходных компонентов, подтвердили, что за увеличение элементарной ячейки cBN отвечает именно кислород. Установлены критерии значимого занятия кислородом позиций азота в базовой решетке нитрида бора. Для этого в реакционном объеме необходимо создать высокое парциальное давление кислорода при дефиците азота по отношению к бору.

Максимальную степень легирования бором алмазной решетки удалось получить на смесях НГУ с размерами частиц около 25 нм и М-карборана. В процессе термобарической обработки выбранный углеродный материал хорошо упорядочивается с образованием пачек графеновых слоев и зарождением нано-алмазов [7]. Поэтому добавка к НГУ М-карборана, содержащего водород, облегчает зарождение алмазов и обеспечивает 100% переход в алмаз углеродной фазы. Синтезированные алмазные кристаллы имеют размеры от субмикронных (Рис. 1а) до нескольких микрометров. На спектрах комбинационного рассеяния света таких кристаллов (Рис. 1б, спектр 3) проявляются все особенности (смещение и уширение алмазной полосы, наличие Фано-эффекта), характерные для алмазов с высокой степенью легирования бором [8].

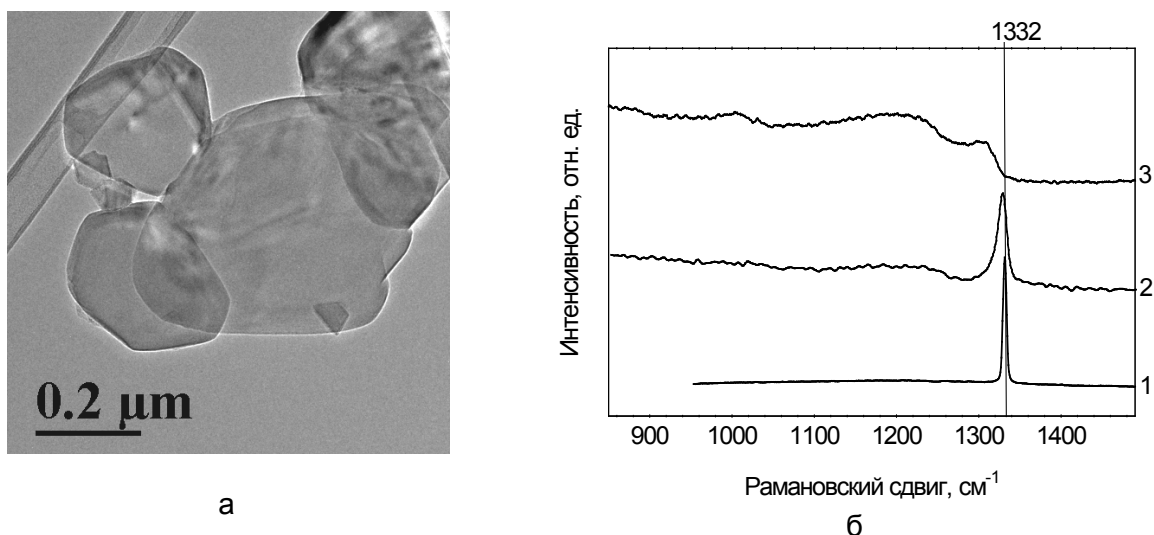


Рисунок 1 - Анализ индивидуальных кристаллов алмаза с высокой концентрацией точечных дефектов: а - ПЭМ изображение кристаллов, синтезированных из смеси ТГУ с М-карбораном; б – спектры комбинационного рассеяния: 1- алмазный микропорошок, 2 - алмаз из графита с катализатором Co_3B , 3 – алмаз, синтезированный из смеси ТГУ с М-карбораном

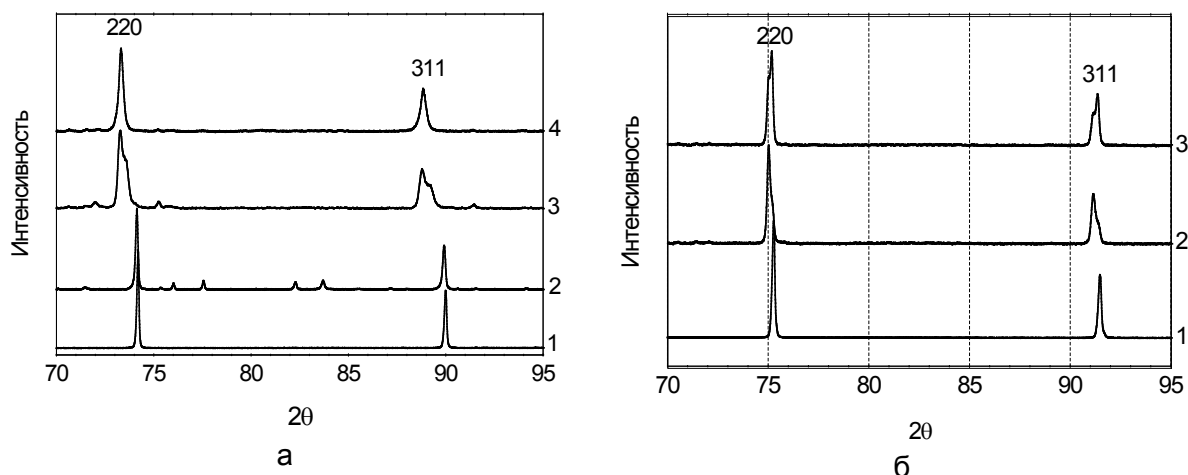


Рисунок 2 - Дифрактограммы порошковых образцов cBN (а) и алмаза (б) с высокой концентрацией точечных дефектов
а: 1- cBN, 2- смесь C_3N_4 с 30% бора, 3 – с 40% бора, 4 – с 50% бора;
б: 1- эталонный микроалмаз, 2,3 – синтез из смеси НГУ с М-карбораном

Параметр решетки у легированных алмазных частиц достигает 3.580 \AA , что должно согласно большинству публикаций соответствовать содержанию в них бора более 4 ат.%. Однако, в существующих сейчас калибровочных данных нет согласования зависимости параметра элементарной ячейки алмаза от концентрации бора. Например, в работе [2] проведен анализ количества бора по увеличенному параметру решетки алмаза ($3.5724 - 3.5739 \text{ \AA}$): согласно Brunet et al. [9] оценка дала 0,43 - 0,51 ат. %, а используя данные Bustarret et al. [10] было получено 2,67-3,41 ат. %.

Преимущество нашего подхода в синтезе индивидуальных кристаллов алмаза заключается в возможности проведения уточнения их структуры по рентгеновским данным с использованием полнопрофильного анализа. В результате уточнения было установлено, что содержание бора в алмазе не превышает нескольких десятых процента. При этом концентрация вакансий в несколько раз превышает концентрацию бора. Вероятнее всего, бор и вакансии образуют устойчивые структурные кластеры,

равномерно распределенные по кристаллу алмаза, т.к. сверхструктурных отражений благодаря их упорядочению не наблюдается. Можно предположить, что влияние вакансий на свойства материала значительно больше влияния бора.

Таким образом, использование реакционных смесей с разлагающимися в процессе термобарического воздействия компонентами, позволяет синтезировать индивидуальные кристаллы кубического нитрида бора и алмаза с высокой концентрацией точечных дефектов в виде атомов замещения и вакансий. Такие кристаллы могут быть использованы для повторного спекания в компакты желаемого размера или для применений в различных приложениях.

Работа выполнена за счет финансирования из Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-02-01285.

Литература

1. E.A Ekimov, V.A Sidorov, E.D Bauer, N.N Mel'nik, N.J Curro, J.D Thompson, et al. Superconductivity in diamond. *Nature*. 2004, V. 428, № 6982, P. 542–545.
2. N. Dubrovinskaia, G. Eska, G. A. Sheshin and H. Braun. Superconductivity in polycrystalline boron-doped diamond synthesized at 20 GPa and 2700 K. *J. of Appl. Phys.* 2006, 99, 033903.
3. E.A. Ekimov, S.G. Lyapin, K.N. Boldyrev, M.V. Kondrin, R. Khmel'nitskiy, V.A. Gavva, T.V. Kotereva, and M.N. Popova. Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures. *JETP Letters*. 2015, V. 102, №11, P.701-706.
4. В.А. Давыдов, А.В. Рахманина, С.Г. Ляпин, И.Д. Ильичев, К.Н. Болдырев, А.А. Ширяев, В.Н. Агафонов. Получение нано- и микроразмерных алмазов с Si–V и N–V люминесцентными центрами при высоких давлениях в системах на основе смесей углеводородных и фторуглеродных соединений. *Письма в ЖЭТФ*. 2014, Т. 99, №10, С. 673 – 678.
5. E. M. Shishonok, S. V. Leonchik, A. Braud, J. W. Steeds, O. R. Abdullaev, A. S. Yakunin, D. M. Zhigunov. Photoluminescence of micropowders of europium-doped cubic boron nitride. *J. Opt. Technol.* 2010, V.77, №12, P. 788-795.
6. V.P. Filonenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov, V.N. Khabashesku. High pressure synthesis of new heterodiamond phase. *Diamond & Related Materials*. 2010, V.19, P. 541–544.
7. В. П. Филоненко, И. П. Зибров, М. В. Тренихин, П. Е. Павлюченко, А. Б. Арбузов, В. А. Дроздов, В. А. Лихолобов. Структурные и морфологические преобразования наноразмерного глобулярного углерода в процессе термобарической обработки. *Неорганические материалы*. 2017, Т. 53, № 5, С. 1–8.
8. V. Mortet, A. Taylor, O. Frank, P. Hubik, D. Tremouilles, et al. Insight into boron-doped diamond Raman spectra characteristic features. *Carbon*. 2017, V.115, P. 279-284.
9. F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, A. Deneuve, E. Ghaeeraert, F. Laugier, M. Burdin, and G. Rolland. The effect of boron doping on the lattice parameter of homoepitaxial diamond films. *Diamond & Related Materials*. 1998, V. 7, №6, P. 869-873.
10. E. Bustarret, E. Ghaeeraert, and K. Watanabe. Optical and electronic properties of heavily boron-doped homo-epitaxial diamond. *Phys. Status Solidi A*. 2003, V.199, №1, P.3.