Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 539.893:548.33

НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОАЛМАЗЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СМЕСЕЙ НИТРИДА УГЛЕРОДА И МЕЛАМИНА С БОРОМ

В.П. Филоненко¹, И.П. Зибров¹, А.С. Анохин^{1,2}

¹ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН им. Л.Ф. Верещагина»
108840, Россия, Москва, Троицк, Калужское шоссе, стр. 14

²ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова»
119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, 49
filv@hppi.troitsk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.488

Аннотация: Представлены экспериментальные результаты реакционного синтеза в условиях высоких давлений и температур индивидуальных нано- и микроразмерных кристаллов гетероалмазов из смесей нитрида углерода и меламина с бором. Гетероалмазы имеют базовую структуру кубического нитрида бора, в которой углерод занимает позиции бора и азота, а кислород - только азота. Установлено, что за увеличение размера элементарной ячейки нитрида бора отвечает кислород, который может входить в решетку только при наличии дефицита азота по отношению к бору.

Ключевые слова: высокие давления и температуры, нитрид углерода, бор, синтез, гетероалмаз.

1. Введение

Возможность легирования нано- и микрокристаллов алмаза и кубического нитрида бора изучается достаточно активно, поскольку они приобретают новые качества. Так, замещение в алмазе атомов углерода бором приводит к появлению проводимости и сверхпроводимости с $T_s \sim 4$ К [1]. В случае синтеза при давлении около 9,0 ГПа количество бора в решетке алмаза может достигать 2–3 ат.%. В природных и синтетических кристаллах алмаза также есть азот, который может заместить до 2% атомов углерода. Наиболее характерной формой его присутствия в структуре является азотная пара. Максимальная концентрация более крупных атомов (*P, Si, Ge*) не превышает в алмазах сотых долей процента. При этом образуются люминесцентные точечные дефекты, представляющие собой примесно-вакансионные комплексы [2, 3]. Наличие таких комплексов в наноалмазах позволяет получать однофотонные кристаллы, имеющие перспективы использования в новых квантово-физических и биомедицинских приложениях. Как правило, атомы замещения незначительно увеличивают параметр алмазной решетки. Например, при легировании бором размер ячейки возрастает с 3,5667 Å до 3,5743 Å, что составляет около 0,2 % [4].

Легирование микрокристаллов кубического нитрида бора малыми количествами редкоземельных элементов приводит к появлению люминесценции [5]. Также была предпринята попытка оценить увеличение

параметра решетки cBN от содержания в ней кислорода [6]. Исходные образцы гексагонального нитрида бора с различным содержанием кислорода (до 4 ат.%) переводили в алмазоподобную модификацию при давлении около 8 ГПа и диапазоне температур 2500–2600 К. Предполагалось, что при прямой трансформации гексагональной структуры в кубическую весь кислород остается в узлах решетки. При максимальном содержании кислорода в исходном материале (около 4 ат.%) параметр решетки cBN увеличился незначительно – с 3,6150 до 3,6158 Å. Кристаллы сильно легированного нитрида бора были получены путем реакционного синтеза из смесей порошков бора с наноразмерным нитридом углерода при давлении около 8 ГПа. Состав кристаллов был определен как $B_{0,92}C_{0,14}N_{0,94}$ [7], то есть в узлах решетки кубического нитрида бора находилось около 7 ат.% углерода. Ячейка таких гетероалмазов увеличена по сравнению с нитридом бора почти на 1%. Но, аномальное увеличение ячейки сложно объяснить наличием в решетке только углерода. С учетом того, что в реакционной смеси было много кислорода, хемсорбированного на поверхности частиц C_3N_4 , в расчеты по уточнению структуры был введен кислород и показано, что в позициях азота может находиться до 4 ат.% кислорода. Тем не менее, экспериментальных данных, подтверждающих наличие большого количества кислорода в решетке нитрида бора, было недостаточно и настоящая работа посвящена этому вопросу.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных материалов для термобарической обработки использовались порошковые смеси рентгеноаморфного бора с меламинам ($C_3N_6H_6$) и нитридом углерода стехиометрического состава C_3N_4 , полученным по оригинальной методике [8]. Размеры частиц бора были меньше 1 мкм. Из примесей в нем фиксировался только кислород в количестве около 1%. В то же время в нитриде углерода содержание кислорода было на порядок выше. Смеси готовили трехкратной перетиркой порошков в ацетоне при наложении ультразвука. Количество бора в смесях меняли от 30 до 50% по массе. Из полученных смесей формовали таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм, которые помещали в ячейку высокого давления из литографского камня. Синтез проводили в камерах типа тороид при давлениях ≈ 8 и 12 ГПа и температурах 1400–1600 °С. После набора и стабилизации давления рабочий объем ячейки разогревался со скоростью около 50 °С/сек. Время выдержки при максимальной температуре составляло 30 секунд. Температурный градиент в образцах при выдержке не превышал 100 °С. Схема снаряжения

ячейки высокого давления приведена в работе [9]. Для рентгеновского анализа образцов использовали дифрактометр HUBER. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JEOL JSM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (TEM) JEOL JEM-2100.

3. Результаты и обсуждение

В наших предыдущих работах [9, 10] было показано, что при термобарической обработке порошковых смесей меламина и нитрида углерода с бором в области термодинамической стабильности алмазоподобной фазы образуются индивидуальные кристаллы. Их средний размер в первую очередь зависит от P – T параметров синтеза. Так, при давлениях 7–8 ГПа формируются кристаллы с размерами 0,2–5,0 мкм, а после синтеза при давлении ≈ 12 ГПа размеры частиц находятся в диапазоне 0,02–0,2 мкм (см. рис. 1). Следует отметить, что во всем диапазоне использованных давлений на начальном этапе образуются графитоподобные кристаллы, имеющие форму «дисков», а затем происходит трансформация их гексагональной решетки в кубическую. Морфология алмазоподобных частиц в большей степени определяется исходным элементным составом. Из смесей нитрида углерода с бором (система B – C – N – O) получаются кристаллы, близкие к кубооктаэдрам, а из смесей меламина с бором (система B – C – N – H) формируются преимущественно тетраэдры.

Рис. 1. SEM(а) и TEM(б) изображения гетероалмазов: а – синтез из смеси бора с меламином при 8 ГПа, б – синтез из смеси бора с нитридом углерода при 12 ГПа.

Но, основным отличием является то, что параметр алмазоподобной решетки кристаллов, синтезированных из смесей меламина с 40 % бора, близок к кубическому нитриду бора, а у кристаллов из смесей нитрида углерода с 40 % бора параметр существенно выше. Максимальный размер элементарной ячейки зафиксирован при использовании в качестве исходного компонента наноразмерного нитрида углерода с содержанием кислорода около 20 %.

Элементный анализ отдельных кристаллов гетероалмазов, проведенный с помощью SEM и TEM, показал наличие в них углерода и кислорода в количестве нескольких процентов. Но, средние значения содержания *C* и *O* в базовой решетке *cBN* для TEM измерений оказались существенно ниже. Большой разброс в результатах связан с тем, что все анализируемые элементы легкие и имеют близкие функции рассеяния. Поэтому было проведено уточнение структуры гетероалмазов рентгеновским методом с помощью полнопрофильного анализа дифрактограмм. В порошковых образцах с увеличенным параметром решетки у кристаллов алмазоподобной фазы присутствовало так же 15–20% карбида бора. Поэтому при проведении расчетов в программу вводились данные для соединения со стехиометрий $B_{13}C_2$. Результаты приведены в Таблице 1. Для сравнения было проведено уточнение структуры кубического нитрида бора, синтезированного при аналогичных *P–T* параметрах из смеси бора с азидом натрия (NaN_3).

Таблица 1. Результаты уточнения структуры кристаллов *cBN* и гетероалмазов

Химическая формула	<i>BN</i>	$B_{0,915}C_{0,139}N_{0,943}$
Пространственная группа	$F - 43m$	$F - 43m$
Число атомов в ячейке, <i>Z</i>	4	4
Молекулярный вес	99,341	99,247
Параметр ячейки <i>a</i> , Å	3,616915(4)	3,65515(3)
Объем ячейки <i>V</i> , Å ³	47,317(0)	48,833(1)
Плотность (вычисленная) <i>d</i> , г/см ³	3,486	3,375
Полнопрофильный анализ – GSAS		
R_F	0,0112	0,0575
R_p	0,0363	0,033
R_{WP}	0,0607	0,0429

В результате проведения уточнения установлено, что атомы бора и азота занимают в структуре гетероалмаза разные кристаллографические позиции как и в кубическом нитриде бора, а углерод статистически распределяется между этими позициями, частично замещая бор и азот.

Согласно уточнению состав кристаллов алмазоподобной фазы соответствует формуле $B_{0,915}C_{0,139}N_{0,943}$. Введение в программу уточнения кислорода показало, что он не может замещать бор, поскольку для этого случая было получено отрицательное значение занятости. Кислород может находиться только в позициях азота, а его количество составляет около 4 ат.%. Состав кристаллов с максимальным размером элементарной ячейки $\approx 3,655 \text{ \AA}$ может быть представлен формулой $B_{0,92}C_{0,14}N_{0,86}O_{0,08}$.

С целью подтверждения роли кислорода в увеличении параметра решетки была проведена серия экспериментов по термобарической обработке смесей с различным содержанием исходных компонентов. Поскольку основное количество кислорода находилось в C_3N_4 , наиболее ярко эффект его влияния проявился именно на этих смесях. При содержании бора в реакционной смеси 30% синтез происходит в условиях дефицита бора и избытка азота. В процессе взаимодействия бор полностью расходуется на формирование гетероалмазных частиц и не образует карбид бора. В результате разложения оставшегося нитрида углерода образуются кристаллы графита или алмаза, а азот остается в реакционном объеме в виде флюида. В этом случае в исходной смеси 70% нитрида углерода и, следовательно, очень много кислорода. Но, из-за избытка азота по отношению к бору кислород не встраивается в решетку и параметр ячейки гетероалмазов остается близким к нитриду бора (см. рис. 2 а, дифрактограмма 2). При повышении содержания бора в исходной смеси до 40% появляется небольшой избыток бора по отношению к азоту. Поэтому при формировании гетероалмазов кислород начинает занимать позиции азота и увеличивает ячейку. Для смесей такого состава с небольшим дефицитом азота наблюдалось образование кристаллов с разным параметром решетки (см. рис. 2 а, дифрактограмма 3). Большое количество бора (50%) и, соответственно, высокий дефицит азота в смеси приводит к формированию структуры гетероалмазов с максимальным содержанием кислорода и большим параметром решетки. Избыток бора связывается при синтезе с углеродом в карбид со стехиометрией $B_{13}C_2$.

При использовании смесей с меламинам количество кислорода, имеющегося в ячейке высокого давления при синтезе, существенно ниже, поскольку кислород присутствует только в боре. Значимый эффект увеличения параметра решетки был обнаружен только на смесях с самым высоким содержанием бора (см. рис. 2 б, дифрактограмма 4). При этом у части кристаллов ячейка изменилась незначительно.

Все представленные выше данные были проверены в варианте добавки одного из компонентов к готовым смесям. Так, после добавки 20% нитрида углерода к смеси с 50% бора эффект повышения параметра

решетки в гетероалмазах пропадали. А после добавки 20 % бора к смеси с 70 % меламина ячейка увеличивалась.

Рис. 2. Дифрактограммы порошковых образцов после реакционного синтеза гетероалмазов из смесей бора с нитридом углерода (а) и меламином (б) 1 – cBN , 2 – 30 % бора, 3 – 40 % бора, 4 – 50 % бора.

4. Заключение

Полученные экспериментальные результаты подтвердили предположение об определяющем влиянии кислорода на увеличение элементарной ячейки гетероалмазов. Для значимого занятия кислородом позиций азота в базовой решетке нитрида бора необходимо выполнение двух условий: высокое парциальное давление кислорода в реакционном объеме камеры высокого давления при одновременном дефиците азота по отношению к бору.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-01285).

Библиографический список:

1. **Ekimov, E.A.** Superconductivity in diamond / E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer et al. // *Nature*. – 2004. – V. 428. – I. 6982. – P. 542-545.
2. **Ekimov, E.A.** Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures / E.A. Ekimov, S.G. Lyapin, K.N. Boldyrev et al. // *Letters to Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2015. – V. 102. – I. 11. – P. 701-706.
3. **Давыдов, В.А.** 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 / В.А. Давыдов, А.В. Рахманина, С.Г. Ляпин и др. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т. 99. – Вып. 10. – С. 673-678.
4. **Sidorov, V.A.** Superconductivity in diamond / V.A. Sidorov, E.A. Ekimov // *Diamond & Related Materials*. – 2010. – V. 19. – I. 5-6. – P. 351-357.

5. **Shishonok, E.M.** Photoluminescence of micropowders of europium-doped cubic boron nitride / E.M. Shishonok, S.V. Leonchik, A. Braud et al. // *Journal of Optical Technology*. – 2010. – V. 77. – I. 12. – P. 788-795.
6. **Turkevich, V.Z.** The parameters of equilibrium between oxygen solid solutions in cubic and graphite-like hexagonal boron nitrides / V.Z. Turkevich // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – V. 8. – I. 11. – P. 2032-2035.
7. **Filonenko, V.P.** High pressure synthesis of new heterodiamond phase / V.P. Filonenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov et al. // *Diamond & Related Materials*. – 2010. – V.19. – I. 5-6. – P. 541-544.
8. **Khabashesku, V.N.** Carbonitride nanomaterials, thin films and solids / V.N. Khabashesku, J.L. Margrave // *Advanced Engineering Materials*. – 2002. – V. 4. – I. 9. – P. 671-675.
9. **Филоненко, В.П.** Гетеро-графеновая и гетеро-алмазная фазы, синтезированные в системе $B-C-N$ под давлением / В.П. Филоненко, И.П. Зибров, В.А. Сидоров, М.В. Тренихин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 353-361.
10. **Филоненко, В.П.** Синтез новой кубической фазы в системе $B-C-N$ / В.П. Филоненко, В.Н. Хабашеску, В.А. Давыдов, И.П. Зибров, В.Н. Агафонов // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т.44. – №4. – С. 462-468.