

ВЛИЯНИЕ БОРА НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_3\text{N-BN}$

В. Б. Шипило¹, О. В. Игнатенко¹, Н. Г. Аниченко¹, И. И. Азарко²

1-ГНУ «Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБеларуси»,
220072, г. Минск, ул. Бровки 17

2-Белорусский государственный университет,
220050, г. Минск, просп. Ф. Скорины, д. 4

В последнее время кубический нитрид бора привлекает внимание многих специалистов как материал, обладающий редкими физическими, физико-химическими и физико-механическими свойствами. Свойства самого кубического нитрида бора определяются многими параметрами, в том числе, стехиометричностью, зависящей от катализатора-растворителя, с помощью которого происходит образование алмазоподобной структуры. В качестве катализатора-растворителя используют зачастую щелочные и щелочноземельные металлы, их нитриды и бориды. Особенно хорошо изученными считаются системы $\text{Li}_3\text{N-BN}$, Mg-BN и MgB_2 [1-4]. Однако, введение в данные системы небольших количеств примесных атомов способно не только повлиять на процессы кристаллизации, но и на структуру получаемых кристаллов кубического нитрида бора [3-4].

Целью данной работы являлось изучение влияния бора на процессы кристаллизации кубического нитрида бора в системе $\text{Li}_3\text{N-BN}$.

Синтез образцов проводился при давлении 5 ГПа и температуре 1720 К в течение 15 секунд. В качестве реакционной шихты использовалась смесь порошков гексагонального нитрида бора, нитрида лития и бора.

Установлено, что степень превращения прямо пропорциональна концентрации введённого бора, что может быть связано с конкурирующей реакцией между расплавом нитрида лития и бором. Данная зависимость описывается следующим уравнением: $Y = 41,51 + 3,23 * X$. Параметр решётки a независим от концентрации введённого бора.

Определена зависимость содержания фракции от концентрации бора в реакционной шихте. Отличительной особенностью данной зависимости является тот факт, что при введении в реакционную шихту добавки бора появляются кристаллы с размером зерна более 10 микрон. В отсутствие добавки бора основная масса синтезированных кристаллов имеет размер от 2 до 5 микрон. Т.е. сформировалось большое количество зародышей, часть из которых начала расти. Однако, в данном временном интервале максимальный размер не превышает 10 микрон. Введение в состав реакционной шихты даже 1% бора кардинально меняет характер кристаллизации. Для фракции 2/0 мкм, наиболее близкой к зародышам по размеру, характер зависимости позволяет сделать вывод, что введение бора в концентрации 1% ингибирует процесс зародышеобразования. При дальнейшем увеличении концентрации бора до 4% содержание фракции 2/0 возрастает, в интервале концентрации от 3 до 4% плавно. Можно предположить, что при данных концентрациях в качестве центров кристаллизации выступает сам бор либо границы раздела жидких фаз различной плотности бора и катализатора, что аналогично [5]. При последующем увеличении концентрации бора до 5% наблюдается плавное уменьшение содержания фракции 2/0, что может являться подтверждением агрегирования центров кристаллизации, образовавшихся при участии бора. Зависимости изменения содержания фракций 5/2 и 10/5 микрон от содержания бора в реакционной шихте имеют общую тенденцию. Разница между ними лишь в том, что при отсутствии бора большинство кристаллов дорастают до фракции 5/2 микрона, о чём свидетельствует большое процентное содержание фракции, и лишь немногие кристаллы

дорастают до размера 10/5микрон. При введении в реакционную шихту бора до 4% содержание фракций 5/2 и 10/5 микрон уменьшается, что можно связать с общей тенденцией подавления бором процесса зародышеобразования. При последующем увеличении концентрации бора до 5% содержание фракций 5/2 и 10/5 микрон увеличивается, что, как и в случае с фракцией 2/0микрон, объясняется агрегированием центров кристаллизации, образовавшихся при участии бора. Близкими по характеру являются тенденции изменения содержания фракций 20/10 и 40/20 микрон от содержания бора в реакционной шихте. Данные фракции присутствуют в системе синтеза при введении бора, что является подтверждением процесса агрегирования. Однако, если для фракции 20/10микрон процентное содержание при введении бора в концентрации от 1 до 2% увеличивается, от 2 до 3% уменьшается, от 3% до 4% снова увеличивается, после чего до 5% уменьшается, то для фракции 20/10микрон изменение процентного содержания при введении бора носит более монотонный характер, в концентрации от 1 до 2% уменьшается, от 2 до 4% увеличивается и лишь затем до 5% уменьшается. Данный характер может быть объяснен первоначальной нехваткой зародышей, после чего данный дефицит был восполнен зародышами, в которых в качестве центров кристаллизации выступал сам бор, а затем избыточное количество бора вызывало агломерацию центров кристаллизации. Монотонное увеличение содержания кристаллов с размером от 10 до 40микрон с увеличением концентрации бора до 4% и появлением этих кристаллов при его введении свидетельствует о том, что бор ответственен за их наличие, и он является инициатором агрегации более мелких зёрен.

Определена зависимость g-фактора от содержания бора в реакционной шихте при $T=77\text{K}$, 300K , 450K . Обнаружено, что для образцов кубического нитрида бора, синтезированных без добавок, на спектре ЭПР при комнатной температуре измерения регистрируется одиночный сигнал с $g=2,0025\pm 0,0005$. Данное значение g-фактора характерно для кристаллов кубического нитрида бора, синтезированных в системе с избытком азота. Природа вышеуказанных парамагнитных центров (ПЦ) связана с атомами азота, замещающими бор в узлах кристаллической подрешетки бора. Для микропорошков кубического нитрида бора, независимо от процентного содержания вводимой добавки, на спектрах ЭПР при комнатной температуре измерения регистрируется также одиночный сигнал с g- фактором, изменяющимся в диапазоне от 2,0024 до 2,0035. Образцы, синтезированные с введением бора до трёх процентов, характеризуются близкими параметрами спектров ЭПР. Увеличение процентного содержания в реакционной шихте бора до 3 % приводит к монотонному росту концентрации данных дефектов в 7 раз. При понижении температуры измерения этих образцов до 77К наблюдается уменьшение величины g-фактора сигнала, причем дополнительных линий ЭПР от борных преципитатов не выявлено. Превышение процентного содержания бора от 1 % до 3 % по сравнению с исходным составом шихты вызывает синтез кристаллов кубического нитрида бора с парамагнитными дефектами одинаковой природы, а именно: атомами азота, замещающими бор в узлах кристаллической решетки. Повышение процентного содержания вводимой в шихту добавки влияет и на параметры сигнала ЭПР, регистрируемого при повышенной температуре измерения ($T=450\text{K}$). Обнаружено, что присутствие избыточного бора в кристаллической решетке cBN подавляет образование в кристаллах парамагнитных центров, ответственных за сигнал с g-фактором, равным 2,0015.

Определена зависимость концентрации парамагнитных центров, ответственных за сигнал $g=2.0015$, от содержания бора в реакционной шихте при $T=450\text{K}$. Форма линии данного сигнала строго подчиняется описанию уравнением Лоренца. Характерным в поведении высокотемпературного сигнала является нелинейный рост его интенсивности и уменьшение ширины линии при увеличении температуры измерения. Увеличение

концентрации добавки до трёх процентов приводит к снижению интенсивности сигнала с $g=2,0015$ и для концентрации больше 4 % данный сигнал не наблюдается. В образцах, синтезированных без добавки, большая часть избыточного азота находится в узлах подрешетки бора, и только часть проявляет парамагнитные свойства при повышении температуры.

После нейтронного облучения исследовалось содержание парамагнитных центров при температурах 77К, 298К, 423К. В силу высокой исходной дефектности порошков cBN облучение их нейтронами не меняет системы из трех типов парамагнитных центров, регистрируемых в образцах. Состав каталитической системы роста кристаллов cBN является первоопределяющим и в нейтронно модифицируемой структуре. После облучения значение g -фактор сигнала, регистрируемого при температуре 77К, не претерпело никакого изменения. g -фактор изменяется немонотонно в широком диапазоне от 2,0016 до 2,0034. После нейтронного облучения высокотемпературные сигналы, характеризующиеся меньшими значениями g -фактора, наблюдаются лишь при концентрации бора в реакционной шихте 4-5%. Если предположить, что за сигнал с g -фактором, равным 2,0015, отвечают атомы азота, находящиеся в междоузельном положении, то в результате нейтронного облучения количество избыточного азота, находящегося в междоузлиях подрешетки бора, не увеличивается. При этом наблюдаемый дефицит атомов азота в собственной подрешетке в кристаллах, выращенных с большим содержанием бора в шихте, нивелируется в ходе нейтронного воздействия вследствие более вероятного замещения существующих вакансий атомами бора. Таким образом, можно сделать вывод, что при концентрациях, превышающих 4% бора, механизм кристаллизации изменяется. Если при кристаллизации кубического нитрида бора из эвтектического расплава Li_3N-BN формируется структура, в которой атомы азота находятся в междоузлиях подрешетки бора, то при кристаллизации эвтектического расплава $Li_3N-BN-B$ наблюдается дефицит азота в собственной подрешетке.

Экспериментально установленным фактом является увеличение концентрации парамагнитных дефектов в нейтронно облученных образцах кубического нитрида бора. Причем, при комнатной температуре измерения данные дефекты не проявляют парамагнитных свойств, а при понижении температуры измерения переходят в парамагнитное состояние. Данному предположению не противоречит рост концентрации ПЦ, наблюдаемый при понижении температуры измерения, как вследствие нейтронного облучения, так и при повышении избыточного по отношению к стехиометрическому составу количества бора в шихте. Увеличение числа комплексов из междоузельных атомов бора может происходить с большей вероятностью в силу их предпочтительного выбивания из узлов кристаллической решетки по сравнению с более тяжелыми атомами азота.

1. В. Б. Шипило, Л. М. Гамеза, Н. В. Семашко, Т. С. Бартницкая. ЖФХ **63**, 6, 1599 (1989)
2. G. Nover, H.J. Meurer, J. Von der Gonna, T. Peun, G. Will, D. Materials Letters, **33**, 5-6, 321 (1998)
3. В.Б.Шипило, И.П.Гусева, Н.А. Шишонок и др. СТМ, , 4, 20-23, (1981)
4. В. Б. Шипило, Л. М. Гамеза, Н. М., А. Е. Рудь, Г. В. Леушкина, Н. В. Семашко. СТМ 2, 21 (1990).
5. В. Б. Шипило, Л. М. Гамеза Н. М. Олехнович, Л. П. Получанкина, Л. С. Унярха. СТМ 3, 18 (1990).