Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 7, с. 611 – 616 © 2025 г. 10 апреля

ЯМР ^{13}C, ^{11}B спектроскопия алмазов с большим содержанием бора, полученных при высоких давлениях и температурах

З. Н. Волкова[+1)], *В. П. Филоненко*[*], *Р. Х. Баграмов*[*], *И. П. Зибров*[*], *Н. М. Щелкачев*[*], *Г. Д. Рыбалов*[*], *В. В. Бражкин*[*]

[+]*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия*

[*]*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 февраля 2025 г.
После переработки 27 февраля 2025 г.
Принята к публикации 27 февраля 2025 г.

Представлены результаты исследования алмазных микропорошков с содержанием бора ~ 1 и ~ 2.5 %, синтезированных в условиях высоких давлений и высоких температур. Метод ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C, ^{11}B был использован для сравнительного анализа борированного алмаза и борированного графита. Показано, что структура алмазов с большим содержанием бора разупорядочена, в ней фиксируется значимое количество углерода с тригональной координацией. Основной сигнал в спектрах ^{11}B алмазных микрокристаллов дает сумма вкладов от одиночных атомов бора с тетрагональным и тригональным окружением углеродом. Имеющийся в спектрах дополнительный сигнал с химическим сдвигом более 60 ppm может быть обусловлен атомами бора в зонах скоплений дислокаций, субграниц и других дефектных областях.

DOI: 10.31857/S0370274X25040114, EDN: YTNBQQ

Введение. Алмазы с высокой концентрацией бора в кристаллической решетке (BDD) являются интересным объектом как для фундаментальной науки, так и для практического применения. Такие алмазы могут быть получены в виде пленок при осаждении углерода и бора из газовой фазы или плазмы [1–3]. Синтез нано- и микропорошков, как правило, проводится методами HPHT (высокие давления и высокие температуры). Исходными материалами для получения в алмазе концентрации бора не менее 1 % могут быть смеси углеводородов, фуллеренов или наноуглерода с бором или борсодержащими компонентами [4, 5]. В этом случае образование кристаллов алмаза происходит без использования металлических катализаторов при давлениях 7.0–7.5 ГПа [6]. Параметр кристаллической решетки алмаза значительно увеличивается при легировании бором. Для оценки количества бора используется рентгеновский анализ или смещение алмазного пика на рамановских спектрах [7–9]. Наиболее достоверную информацию о локальном окружении бора в решетке алмаза можно получить с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Такие результаты представлены в нескольких публикациях [10–12]. Однако углубление знаний в этом направлении является актуальным и будет способствовать уточнению природы борных дефектов и их влияния на появление металлической проводимости и сверхпроводимости в алмазе.

Методика. В работе использовались смеси высокотемпературного пека с глобулярным наноуглеродом и субмикронным порошком аморфного бора. Все компоненты содержали кислород в количествах до 1 %. В составе пека, кроме углерода и водорода, были следы серы и до 2 % азота. Смесь компонентов была сделана из расчета отношения бора к углероду 1:15. Смешивание проводили в шаровой мельнице с твердосплавными шарами в гексане в течение 1 ч. После извлечения из мельницы смесь сушили при температуре 50 °C.

Синтез борированных алмазных микропорошков проводили в камерах типа тороид [13] с реакционным объемом 0.3 и 2.5 см^3. Схемы заполнения реакционного объема и более подробное описание методики даны в работе [14]. Режимы синтеза приведены в табл. 1. Последовательность термобарической об-

Таблица 1. Режимы термобарического синтеза борированных микропорошков алмаза

Образец	Параметры синтеза			
	Скорость нагрева, °C/с	Давление, ГПа	Температура, °C	Выдержка, с
BDD-1	15	7.0–7.5	1550 ± 30	100
BDD-2	500	7.5–8.0	1750 ± 30	5

[1)]e-mail: volkovazn@imp.uran.ru

работки заключалась в наборе давления, нагреве реакционного объема, выдержке при заданной температуре и снижении давления до атмосферного. Выбранные условия синтеза обеспечивали образование алмазных кристаллов путем прямой трансформации решетки графита без использования металлов-катализаторов. Полученные алмазные порошки проходили химическую очистку.

Для анализа фазового состава образцов использовали рентгеновскую дифракцию (Huber Imaging Plate G670, Cu$K_{\alpha 1}$). Расчет параметров ячейки борированного алмаза проводили с помощью программы PIRUM. Электронную микроскопию проводили на установке JSM-6390 JEOL. Спектры ЯМР ^{11}B и ^{13}C высокого разрешения были получены в магнитном поле 11.74 Тл при вращении под магическим углом с частотой до 20 кГц с помощью спектрометра AVANCE III фирмы Bruker путем накопления второй половины эхо-сигнала импульсной последовательностью $\pi/2 - t - \pi - t$ – echo и его последующего Фурье-преобразования. При записи спектров время повторения импульсных последовательностей, T_R, составляло для ядер ^{13}C 5 с, для ядер ^{11}B – 0.05 с и 10 с. Для определения химических сдвигов в качестве эталонного соединения использовался адамантан, в котором сдвиг на ядрах ^{13}C составляет 37.7 ppm относительно тетраметилсилана.

Первопринципные расчеты были выполнены методом функционала плотности с помощью пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Использовался обменно-корреляционный функционал PBE, соответствующий обобщенно градиентному приближению, и PAW псевдопотенциалы. В расчетах была выбрана энергия обрезания базиса плоских волн, равная $E_{\text{cut}} = 500$ эВ. Поскольку рассматривалась достаточно большая сверхъячейка, при интегрировании в первой зоне Бриллюэна использовалась Гамма-точка. Расчеты электронной структуры проводились с учетом магнетизма. Однако в процессе релаксации ферромагнитные и антиферромагнитные начальные конфигурации атомов бора неизменно переходили в немагнитное состояние. Релаксация энергии проводилась с точностью 10^{-6} эВ, а силы минимизировались до значений 0.02 эВ/Å.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рисунке 1 представлены участки дифрактограмм образцов BDD-1 и BDD-2. Из этого рисунка видно, что положение пиков борированных алмазов смещено в сторону меньших углов. Расчет показал, что параметр ячейки у BDD-1 составил 3.5721(3) Å, а у BDD-2 – 3.5786(3)Å (параметр ячейки алмаза 3.567Å). Согласно результатам, приведенным в публикациях [3, 5], концентрацию бора в BDD-1 и BDD-2 можно оценить соответственно как ~ 1 и ~ 2.5 %. В анализируемых образцах имелись небольшие количества кубического нитрида бора (cBN), карбида бора (B_4C) и борированного графита (BDG). Синтез кубического нитрида бора происходил за счет реакции бора с азотом, который содержится в пеке. Карбид бора образовался из-за избытка бора в исходных смесях. Следует отметить, что алмазные пики в образце BDD-2 сильно уширены, что связано с высокой концентрацией дефектов в кристаллической решетке.

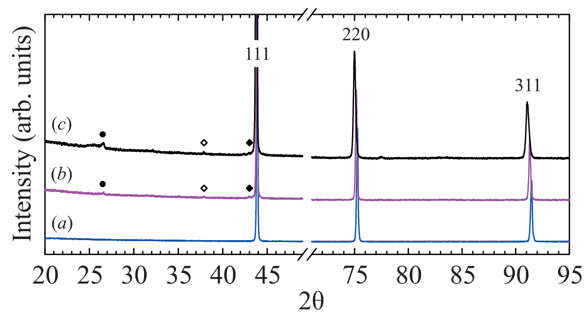

Рис. 1. (Цветной онлайн) Участки дифрактограмм коммерческого алмазного микропорошка (a) и борированных алмазов: BDD-1 (b) и BDD-2 (c), • – BDG, ◊ – B_4C, ♦ – cBN

Алмазы в порошке BDD-1 в основном представлены монокристаллами с хорошей огранкой и размерами частиц до 30 мкм. Образец BDD-2 состоит из монокристаллов и сростков из нескольких кристаллитов, размеры которых не превышают 20 мкм (рис. 2).

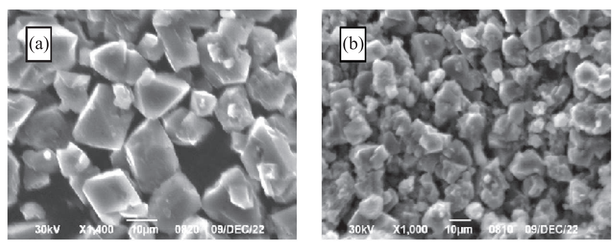

Рис. 2. Морфология кристаллов борированных алмазов: (a) – BDD-1; (b) – BDD-2

На рисунке 3a представлен спектр ЯМР ^{13}C, записанный для микропорошка BDD-1. Спектр представляет собой неоднородно уширенную линию с максимумом, имеющим химический сдвиг 58 ppm, и дополнительным сигналом в области сдвигов более 100 ppm. Для эталонных алмазов в литературе приводятся значения сдвига на углероде 35–39 ppm [15, 16]. В аморфном углероде с большой долей тетрагональных окружений с sp^3 гибридизованными связями линия существенно уширяется, а положение пи-

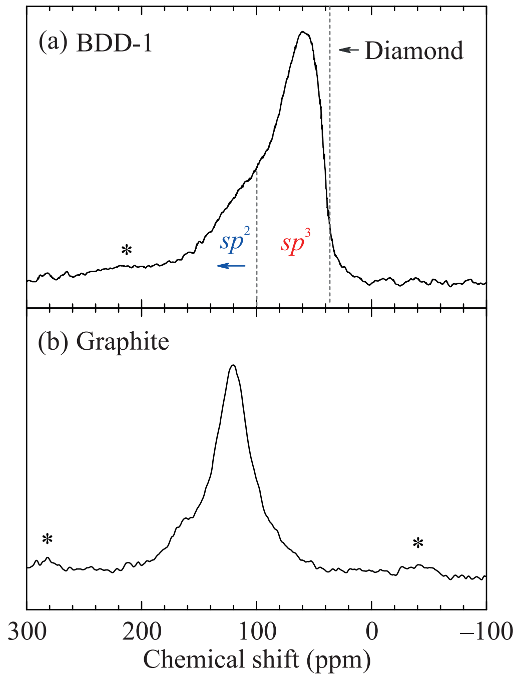

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры ЯМР ^{13}C, записанные при вращении с частотой 20 кГц: (a) – микропорошок BDD-1 (пунктирной линией отмечено референсное значение химического сдвига для алмаза [15]), (b) – чистый графит (звездочкой отмечены боковые полосы вращения)

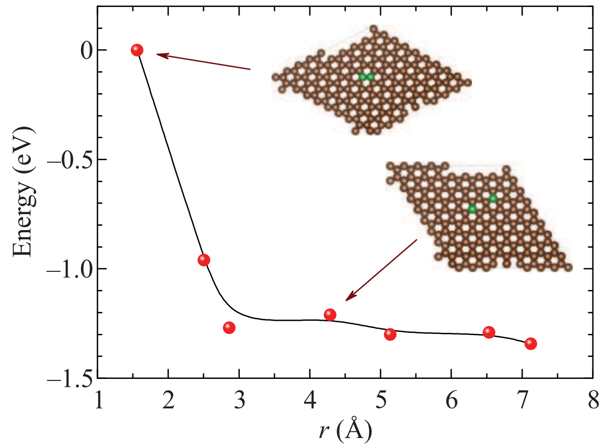

Рис. 4. (Цветной онлайн) Энергия кластера графена как функция расстояния между атомами бора

ка смещается до 66–67 ppm [17]. Таким образом, большое уширение линии в спектре BDD-1, а также сильное смещение максимума относительно референсного значения 35 ppm свидетельствуют о том, что кристаллическая решетка алмаза с высоким содержанием бора достаточно сильно разупорядочена.

На рисунке 3b приведен спектр ЯМР ^{13}C для чистого графита. Максимум линии имеет сдвиг 121 ppm и связан с сигналом от ядер углерода с sp^2 гибридизованными связями [18–20]. Сравнение спектров для BDD-1 и графита свидетельствует о том, что дополнительная интенсивность в спектре BDD-1 в области сдвигов выше 100 ppm обусловлена атомами углерода с sp^2 связями. Это говорит о наличии в алмазной решетке некоторого количества низкоразмерных дефектов с тригональным окружением углерода, которые могут сохраняться в объеме алмазных кристаллов при прямой трансформации решетки графита.

Проведенный нами расчет энергии кластера графенового слоя из 254 атомов углерода и 2 атомов бора (рис. 4) показал, что образование борного димера является наименее выгодной конфигурацией по энергии, т.е. атомы бора в слое удалены друг от друга. Поэтому трансформация решетки борированного графита при прямом фазовом переходе должна приводить к формированию в алмазе точечных дефектов в виде одиночных атомов бора, а не димеров или кластеров [21, 22].

На рисунке 5 приведены ЯМР ^{11}B спектры образцов BDD-1 и BDD-2, записанные с $T_R = 50$ мс и 10 с. Видно, что форма спектров при различных T_R отличается в обоих образцах. Это означает, что спектр представляет собой суперпозицию сигналов, соответствующих различным локальным окружениям бора, которые характеризуются разными значениями химических сдвигов и времен спин-решеточной релаксации T_1.

Оптимальная симуляция спектров ЯМР была получена путем разложения на четыре компоненты с химическими сдвигами: – 4 ppm (зеленая кривая – линия-1), 2 ppm (синяя кривая - линия-2), 21–28 ppm (красная кривая – линия-3) и 63–65 ppm (оранжевая кривая – линия-4), что хорошо согласуется с работами [10–12]. В таблице 2 приведены параметры всех компонент спектров ЯМР ^{11}B для исследуемых алмазных микропорошков: химический сдвиг максимума линии, ширина линии на половине высоты, $\Delta_{1/2}$, и парциальная интенсивность линии, I_{part}, – доля интегральной интенсивности каждой из компонент от общей интенсивности спектра.

Рисунок 5 демонстрирует, что основная компонента со сдвигом 21–28 ppm дает максимальный вклад в форму спектра при коротком T_R, а остальные три компоненты становятся значительными при длинном T_R. Это подтверждает тот факт, что основная компонента имеет самое короткое время T_1 [10].

На дифрактограммах алмазных микропорошков (рис. 1) присутствуют следы примесных фаз с высоким содержанием бора. Для идентификации их вкладов в сигнал ЯМР ^{11}B были записаны спектры чи-

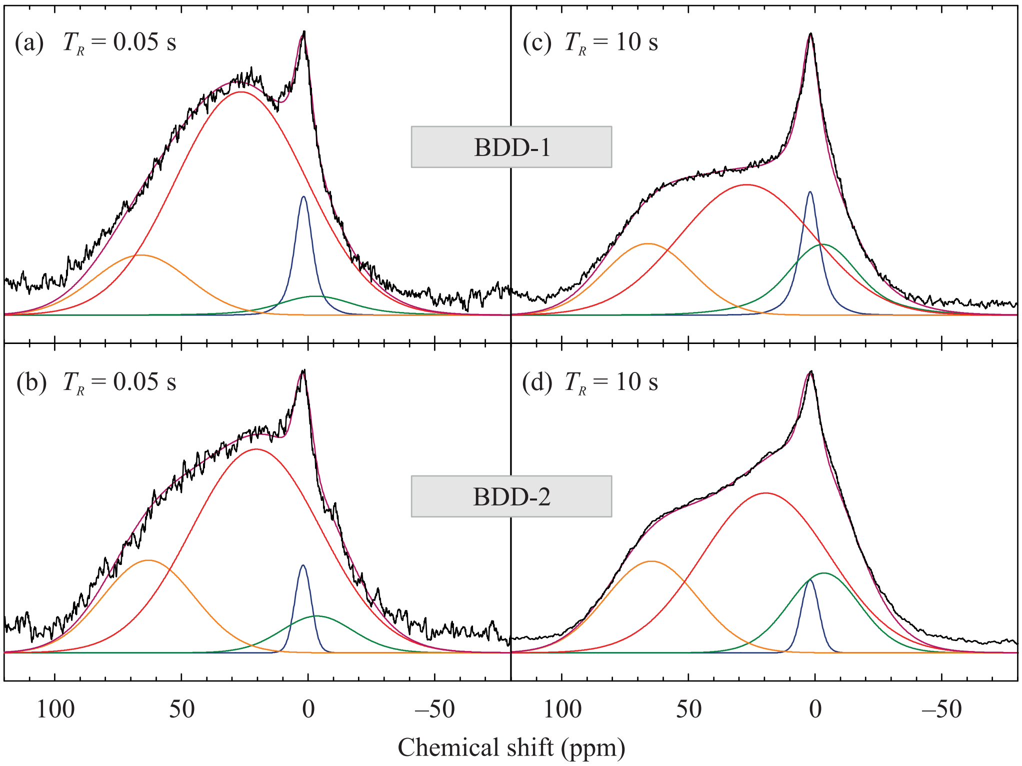

Рис. 5. (Цветной онлайн) ЯМР ^{11}B спектры, записанные при вращении с частотой 20 кГц для BDD-1 и BDD-2 с $T_R = 50$ мс – (a) и (b) соответственно, с $T_R = 10$ с — (c) и (d) соответственно

Таблица 2. Параметры компонент спектров ЯМР ^{11}B для алмазных микропорошков

Образец	Компоненты спектра				
	Параметры линии	Линия-1	Линия-2	Линия-3	Линия-4
BDD-1	Химический сдвиг, ppm	–4	2	27–28	64–65
	$\Delta_{1/2}$, ppm	32	8	62	41
	I_{part}, %	17	9	55	19
BDD-2	Химический сдвиг, ppm	–4	2	21–22	63–64
	$\Delta_{1/2}$, ppm	33	8	59	43
	I_{part}, %	16	4	57	23

стых фаз карбида бора и кубического нитрида бора (рис. 6a и b соответственно). Сравнение положений максимумов и ширины пиков подтверждает, что компонента спектров BDD со сдвигом – 4 ppm соответствует сигналу от бора в B_4C. Узкий пик на 2 ppm связан с сигналом от алмазоподобного нитрида бора, который образуется при HPHT синтезе за счет реакции бора с азотом из исходных компонентов. Таким образом, только две из четырех компонент BDD спектров связаны с атомами бора, находящимися в алмазе и имеющими различное локальное окружение.

В работах [10–12] сигнал с химическим сдвигом 28 ppm был отнесен к бору, замещающему углерод в решетке алмаза и имеющему тетраэдрическую (BC4) координацию. Такое предположение было обосновано небольшой константой квадрупольного взаимодействия и коротким временем T_1. Но в работе [23] отмечено, что химический сдвиг бора с тетраэдрическим окружением в органических молекулах находится в интервале от – 20 до 10 ppm. Поэтому смещение химического сдвига до 28 ppm связали со сдвигом Найта. Однако в работах [24–26] химический сдвиг 27–37 ppm наблюдали для бора с тригональным окружением (BC3) в графите, углеродных нанотрубках и нановолокнах. Чтобы снять данное противоречие, нами был записан спектр ЯМР ^{11}B борированного графита, полученного из нашей исходной смеси при давлении 6 ГПа (рис. 6c). Спектр BDG демонстрирует, что в нем, как и в алмазах, присутствует примесь B_4C. Сигнал на 32 ppm относится к борированному графиту, т.е. к бору, замещающему

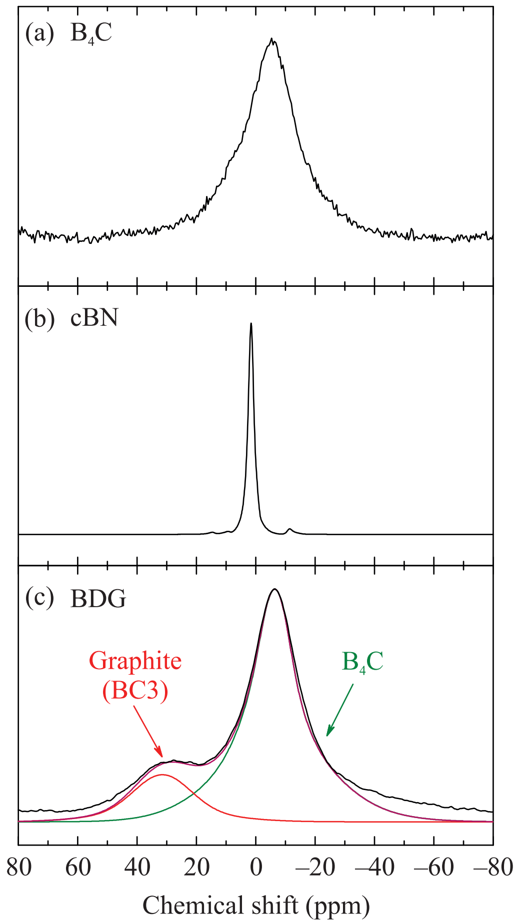

Рис. 6. (Цветной онлайн) ЯМР ^{11}B спектры, записанные при вращении с частотой 15 кГц для: (a) – карбида бора; (b) – кубического нитрида бора; (c) – борированного графита

углерод в графеновых слоях [27]. Это значение сдвига будем считать референсным для BC3 окружения бора.

В спектрах исследуемых алмазных микропорошков максимум основной широкой компоненты приходится на 27–28 ppm для BDD-1 и 21–22 ppm для BDD-2. Эти значения являются промежуточными между референсным для BC3 и ожидаемым для BC4 окружений бора в алмазе. Аналогичную ситуацию мы видим для спектра ЯМР ^{13}C в образце BDD-1, где сигнал наблюдается между референсными значениями сдвигов для углерода в графите и алмазе (рис. 3). Это может означать, что основная компонента спектров ЯМР ^{11}B для BDD является сигналом от смеси BC3 и BC4 окружений бора. Разделить эти вклады не представляется возможным в связи со значительной разупорядоченностью структуры решетки и, как следствие, большим распределением химических сдвигов. Однако положение максимума основного сигнала зависит от количественного соотношения бора с тетрагональным и тригональным окружением. В алмазном микропорошке BDD-1 химический сдвиг для максимума составляет 27 ppm, что очень близко к сдвигу в борированном графите. Это может свидетельствовать о высокой концентрации бора с BC3 окружением в данном образце. Алмазный микропорошок BDD-2 синтезировался при более высоких температурах и давлениях (табл. 1). В его решетке общая концентрация бора увеличена более, чем в два раза, и локальное окружение BC4 преобладает над BC3, что приводит к уменьшению химического сдвига.

Окружение BC3 в алмазе может быть связано с наличием в объеме графитоподобных включений, отдельных графеновых слоев, а также с образованием комплекса бор–вакансия. Важно отметить, что тригональное окружение бора нейтрально по заряду. Тем не менее суммарный BC3 + BC4 пик имеет самое короткое время T_1, что в [10] связывается с проводимостью. Однако проводимость в алмазных микропорошках с большим содержанием бора, скорее всего, обусловлена не столько бором в BC4 позициях, сколько вакансиями углерода, концентрация которых может в три раза превышать концентрацию бора [7].

Природа дополнительного пика на 63–65 ppm в спектрах борированных алмазов до сих пор обсуждается. В работе [28] предположили, что этот сигнал может быть связан с кластерами бора, тогда как в [11, 12] с помощью метода двумерной ЯМР спектроскопии были исключены -B–B-/-B–C–B- кластеры, а также (B + H) комплексы как возможные причины дополнительного сигнала.

В работе [29] с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии исследовался легированный бором нанокристаллический CVD алмаз, в котором было обнаружено высокое содержание дислокаций и двойниковых границ, причем концентрация бора в таких дефектных зонах до четырех раз превышала концентрацию бора в бездефектных областях кристаллической решетки алмаза. Мы предполагаем, что бор, находящийся в скоплениях дислокаций, двойниковых границах и других сильнонапряженных зонах, имеет пониженную симметрию локального окружения и может давать дополнительный вклад в сигнал ЯМР ^{11}B в области сдвигов более 60 ppm. Однако для прояснения данного вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Заключение. Алмазные микропорошки с концентрацией бора ~ 1 и ~ 2.5 % получены синтезом при высоких давлениях и температурах без использования металлов-катализаторов. Рентгенофазовый анализ показал, что в исследованных образцах присутствуют следы борированного графита и дополнительных фаз с высоким содержанием бора – B_4C и cBN. Компоненты спектров ЯМР ^{11}B, связанные с карбидом бора и алмазоподобным нитридом бора, выделены и идентифицированы.

С помощью ЯМР ^{13}C спектроскопии показано, что кристаллическая структура алмазов с высоким содержанием бора является достаточно разупорядоченной. В ней присутствует значимое количество углерода с sp^2 связями. Основной сигнал в ЯМР ^{11}B спектрах дает смесь одиночных атомов бора в тетрагональном и в тригональном окружениях атомами углерода. Дополнительный сигнал с химическим сдвигом более 60 ppm может указывать на высокую концентрацию бора с наименее симметричным окружением в зонах скоплений дислокаций, субграницах и других сильнодефектных областях.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Функция”, # 122021000035-6) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, а также программы Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FFUW-2021-0003.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Y. Harada, R. Hishinuma, N. Spătaru, Y. Sakurai, K. Miyasaka, C. Terashima, H. Uetsuka, N. Suzuki, A. Fujishima, T. Kondo, and M. Yuasa, Diam. Relat. Mater. **92**, 41 (2019).
2. P. Volpe, J. Arnault, N. Tranchant, G. Chicot, J. Pernot, F. Jomard, and P. Bergonzo, Diam. Relat. Mater. **22**, 136 (2012).
3. S. Turner, Y.-G. Lu, S. D. Janssens, F. Da Pieve, D. Lamoen, J. Verbeeck, K. Haenen, P. Wagner, and G. van Tendeloo, Nanoscale **4**, 5960 (2012).
4. E. A. Ekimov, O. S. Kudryavtsev, S. Turner, S. Korneychuk, V. P. Sirotinkin, T. A. Dolenko, A. M. Vervald, and I. I. Vlasov, Phys. Stat. Sol. A **213**(10), 2582 (2016).
5. V. V. Brazhkin, E. A. Ekimov, A. G. Lyapin, S. V. Popova, A. V. Rakhmanina, S. M. Stishov, V. M. Lebedev, Y. Katayama, and K. Kato, Phys. Rev. B **74**, 140502 (2006).
6. R. Bagramov, V. Filonenko, I. Zibrov, S. Lyapin, and I. Vlasov, Phys. Stat. Sol. Rapid Research Letters **14**(8), 2000247 (2020).
7. I. P. Zibrov and V. P. Filonenko, Crystals **8**, 297 (2018).
8. V. P. Filonenko, R. Kh. Bagramov, I. P. Zibrov, N. M. Chtchelkachev, S. G. Lyapin, P. V. Enkovich, and V. V. Brazhkin, Diam. Relat. Mater. **29**, 109383 (2022).
9. V. Mortet, A. Taylor, Z. Živcová, D. Machon, O. Frank, P. Hubík, D. Tremouilles, and L. Kavan, Diam. Relat. Mater. **88**, 163 (2018).
10. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, H. Sumiya, H. Kawarada, and K. Takegoshi, Diam. Relat. Mater. **17**, 1835 (2008).
11. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, and K. Takegosh, Physica C **470**, S625 (2010).
12. M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, and Y. Takano, Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 044103 (2008).
13. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).
14. V. P. Filonenko, I. P. Zibrov, A. A. Antanovich, N. F. Borovikova, and S. N. Malyshev, Inorg. Mater.: Appl. Res. **3**(5), 356 (2012).
15. T. M. Alam, Mater. Chem. and Phys. **85**, 310 (2004).
16. S. Chatterjee, MRS Commun. **14**, 628 (2024).
17. M. M. Golzan, P. B. Lukins, and D. R. McKenzie, Chem. Phys. **193**, 167 (1995).
18. S. Hayashi, F. Hoshi, T. Ishikura, M. Yumura, and S. Ohshima, Carbon **41**, 3047 (2003).
19. J. Freitas, F. Emmerich, G. Cernicchiaro, L. Sampaio, and T. Bonagamba, Sol. State Nucl. Magn. Res. **20**, 61 (2001).
20. C. Engtrakul, M. Davis, K. Mistry, B. Larsen, A. Dillon, M. Heben, and J. Blackburn, J. Am. Chem. Soc. **132**, 9956 (2010).
21. E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz, F. Omnès, and X. Blase, Phys. Rev. B **74**, 094509 (2006).
22. M. Bernard, C. Baron, and A. Deneuville, Diam. Relat. Mater. **13**, 896 (2004).
23. D. Reed, in D.M. Grant, R.K. Harris (editors), *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Chichester (1996), v. 2, p. 1002.
24. Y. Lee, D.-Y. Han, D. Lee, A. Woo, S. Lee, D. Lee, and Y. Kim, Carbon **40**, 403 (2002).
25. A. Qajar, B. Holbrook, M. Peer, R. Rajagopalan, H. Foley, M. Davis, and K. Mueller, Carbon **89**, 392 (2015).
26. H. Wang, Y. Li, Y. Wang, S. Hu, and H. Hou, J. Mater. Chem. A **5**, 2835 (2017).
27. R.H. Bagramov, V.P. Filonenko, I.P. Zibrov, E.A. Skryleva, A.V. Nikolaev, D.G. Pasternak, and I. I. Vlasov, Materialia **21**, 101274 (2022).
28. H. Wang, T. Han, J. Yang, Z. Tao, Q. Guo, Z. Liu, Z. Feng, and L. Liu, RSC Adv. **4**, 59150 (2014).
29. Y.-G. Lu, S. Turner, J. Verbeeck, S. Janssens, P. Wagner, K. Haenen, and G. van Tendeloo, Appl. Phys. Lett. **101**, 041907 (2012).