

В. А. Муханов¹, О. О. Куракевич², В. Л. Соложенко^{1, *}¹LSPM-CNRS, Université Paris Nord, Villetaneuse, France²Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université, Paris, France

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Вплив допування на параметр ґратки і властивості кубічного нітриду бору

Вивчено вплив допування кубічного нітриду бору берилієм, кремнієм, сіркою і магнієм на параметри кристалічної ґратки, електричну провідність і спектри електронного парамагнітного резонансу. Встановлено, що ступінь допування значно зростає в разі кристалізації кубічного нітриду бору з розчинів BN в надкритичному аміаку при тиску 3,9–4,2 ГПа і температурі 1100 °С в порівнянні з класичним синтезом з розплавів системи Mg–B–N при тиску 4,2 ГПа і температурі 1400 °С. Допування кремнієм і берилієм приводить до появи кубічного нітриду бору напівпровідникових властивостей.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, допування, параметр ґратки, надкритичні флюїди, напівпровідникові властивості.

ВСТУП

Кубічний нітрид бору (сBN), другий за твердістю після алмазу матеріал з вироблених в промислових масштабах [1–3], відомий не тільки своєю термічною і хімічною стабільністю, що значно перевершує стійкість алмазу (особливо, по відношенню до кисню і сплавів заліза), а й більшою шириною забороненої зони (6,4±0,5 eV [4]). На відміну від алмазу, допування сBN дозволяє отримати як *p*-, так і *n*-провідні напівпровідникові кристали [5]. Однак, незважаючи на численні спроби встановити природу структурних дефектів в сBN та їхній вплив на оптичні й напівпровідникові властивості кристалів [6–12], повної ясності з цих питань досі не досягнуто.

З практичної точки зору найбільший інтерес має синтез кубічного нітриду бору в системі Mg–B–N при кристалізації з розплавів цієї системи [13–18], а також з розчинів графітоподібного гексагонального нітриду бору (hBN) і магнійвмісних сполук в надкритичному N–H-флюїді [19–23] при високих тисках і температурах. В обох випадках кристалізація сBN відбувається в області його термодинамічної стабільності далеко від лінії фазової рівноваги hBN ⇌ сBN [20, 24–26]. Кристалізація сBN з розчинів нітриду бору в надкритичних флюїдах починається при набагато нижчих температурах (1000–1100 °С) і тисках (2,5–3,8 ГПа) в порівнянні з класичним синтезом з розплавів (як мінімум 1300 °С і 4,0 ГПа) [20]. Останнє обумовлено тим, що використання надкритичних флюїдів в якості розчинників нітриду бору дозволяє значно зменшити активаційний бар'єр зародкоутворення і кристалізації [23], що, в свою чергу, приводить до істотного збільшення як числа зародків сBN, так і швидкості їх росту.

Останнє дозволяє очікувати, що в цих умовах ступінь легування кристалів, що утворюються, буде помітно більшою, ніж в разі відносно повільного, “квазірівноважного” росту з високотемпературних розплавів системи Mg–B–N.

Метою цієї роботи було вивчення впливу легуючих добавок берилію, крению, сірки і магнію на структуру та властивості кристалів cBN, отриманих в системі Mg–B–N як при кристалізації з розплавів, так і з розчинів в надкритичних N–H-флюїдах [27].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експерименти з синтезу допованого cBN з розплавів системи Mg–B–N і розчинів в надкритичному аміаку проводили в апараті високого тиску типу “тороїд” [28]. Схеми використаних комірок високого тиску з корисним об’ємом до 2 см³ представлено на рис. 1. Тиск в комірці визначали за фазовими переходами у вісмуті (2,52 і 2,69 ГПа) і талії (3,67 ГПа). Температуру в комірці оцінювали за електричною потужністю відповідно до калібрувальної кривої, отриманої в експериментах з плавлення ряду речовин (Si, NaCl, CsCl) і синтезу алмазу в системі Ni–Mn–C. Деталі калібрування по тиску і температурі було описано раніше [29]. Відсутність значних градієнтів температури в комірці була досягнута використанням композиційних електроводів із суміші графіту (20 % (за масою)) і термообробленого каоліну, на яких виділялося в вигляді тепла до 90 % електричної потужності, що подавали.

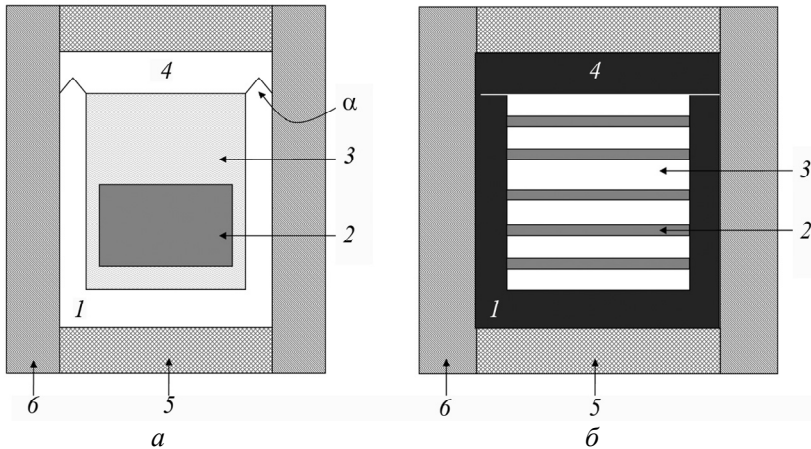


Рис. 1. Реакційна комірка для отримання cBN: *a* – кристалізацією з розчину нітриду бору в надкритичному аміаку (*I* – мідна ампула (кут $\alpha = 90^\circ$); 2 – суміш hBN, бориду (або борнітриду) магнію і легуючої добавки; 3 – конденсований аміак; 4 – кришка мідної ампули; 5 – композиційні електроводи; 6 – втулка з літографського каменю); *б* – кристалізацією з розплавів системи Mg–B–N (*I* – графітовий нагрівач; 2 – шар суміші бориду (або борнітриду) магнію і легуючої добавки; 3 – шар hBN; 4 – графітова кришка; 5 – композиційні електроводи; 6 – втулка з літографського каменю).

Синтез в присутності надкритичного аміаку проводили при тиску ~ 4 ГПа і температурі 1000–1100 °С в мідних капсулах з ножовим ущільненням (див. рис. 1, *a*). Завантаження аміаку в ампулу, заповнену реакційною сумішшю і охолоджену рідким азотом, проводили в парах азоту. Ампулу закривали кришкою і поміщали в попередньо охолоджену рідким азотом комірку високого тиску, яку швидко навантажували до тиску ~ 2 ГПа для герметизації ампули. Потім протягом 5 хв тиск піднімали до необхідного значення і подавали електричну потужність, необхідну для досягнення в комірці необхідної температури. Тривалість нагрівання становила 5–10 хв, після чого зразок гартували миттєвим відключенням струму нагріву, і після повного охолодження камери високого тиску до кімнатної температури тиск в ній знижува-

ли до атмосферного. Ступінь перетворення hBN в cBN в такому експерименті досягав 98–100 %, в той час як при класичному синтезі при тиску 4 ГПа і температурі 1400 °С з пошаровим завантаженням hBN і магнійвмісних сполук-розчинників BN (MgB_2 , Mg_3N_2 , $Mg_3(BN_2)_2$ та ін.) – лише 30–40 % (схему відповідної комірки наведено на рис. 1, б). У першому випадку допування здійснювали шляхом введення невеликих кількостей легуючих добавок (Be_3N_2 , BeO, S, Si і Si_3N_4) в реакційну суміш аміаку з hBN і диборидом магнію MgB_2 або його борнітридом $Mg_3(BN_2)_2$ (до 10 % (за масою) по відношенню до hBN). При класичному синтезі легуючі добавки вводили в шари магнійвмісних сполук-розчинників. Умови отримання і значення параметрів ґратки допованого cBN наведено в таблиці.

Умови отримання, параметри ґратки і ступінь легування кубічного нітриду бору, отриманого різними методами

Зразок	Склад реакційної суміші, % (за масою)	Тиск, ГПа	Температура, °С	a, Å	Легуючий елемент, % (ат.)
Класичний синтез із розплавів системи Mg–B–N					
26	15MgB ₂ ; 85hBN	4,2	1400	3,6150(1)	0,0Mg
40	20 (17BeO, 83Mg ₃ N ₂); 80hBN	4,2	1400	3,6158(3)	0,016Be (+O) 0,010Be (+N)
45	20 (15Be ₃ N ₂ , 85Mg ₃ N ₂); 80hBN	4,2	1400	3,6155(2)	0,06Be (+N)
53	20 (10 Si ₃ N ₄ , 90 Mg ₃ N ₂); 80BN	4,2	1400	3,6153(2)	0,025Si
Синтез з розчинів нітриду бору і з'єднань магнію в надкритичному аміаку					
54	35NH ₃ ; 5,2MgB ₂ ; 59,8hBN	4,4	1100	3,6161	0,04Mg
46	50NH ₃ ; 5Mg ₃ N ₂ ; 45hBN	4,0	1100	3,6162	0,045Mg
55	50NH ₃ ; 10Mg ₃ N ₂ ; 40hBN	4,0	1100	3,6164(2)	0,05Mg
48	0,0795S; 49,07NH ₃ ; 7,63MgB ₂ ; 43,22hBN	3,9	1000	3,6158(2)	0,03Mg
50	3,12Si; 37,51NH ₃ ; 9,37MgB ₂ ; 50hBN	4,2	1100	3,6176(2)	0,19Si
52	7,12Si ₃ N ₄ ; 48,4NH ₃ ; 10,32MgB ₂ ; 34,17hBN	4,2	1100	3,6176(3)	0,19Si
41	0,11Be ₃ N ₂ ; 40,88NH ₃ ; 5,39MgB ₂ ; 0,39Mg ₃ (BN ₂) ₂ ; 53,05hBN	4,2	1100	3,6154(2)	0,05Be
43	0,23Be ₃ N ₂ ; 35,87NH ₃ ; 5,3MgB ₂ ; 1,25Mg ₃ (BN ₂) ₂ ; 57,35hBN	4,2	1100	3,6159(2)	0,12Be (+N)
47	0,369Be ₃ N ₂ ; 36,36NH ₃ ; 5,68MgB ₂ ; 1,6Mg ₃ (BN ₂) ₂ ; 56,99hBN	4,2	1100	3,6165(2)	0,19Be (+N)
42	0,42Be ₃ N ₂ ; 34,24NH ₃ ; 5,28MgB ₂ ; 60,06hBN	4,0	1100	3,6166(2)	0,21Be (+N)
36	1,33BeO; 35,1NH ₃ ; 6,52MgB ₂ ; 57,03hBN	4,2	1100	3,6161(2)	0,022Be (+O), 0,014Be (+N)
39	1,31BeO; 36,92NH ₃ ; 6,44MgB ₂ ; 55,33hBN	4,2	1100	3,6161(2)	0,022Be (+O), 0,014Be (+N)

Отриманий продукт вилучали з мідної ампули (або графітового нагрівача), дробили і обробляли протягом 30 хв розплавом суміші NaOH–KOH (мольне

відношення – 1:1) при 300 °С для видалення залишків hBN, а потім обережно додавали в розплав воду до повного розчинення лугів. Осад промивали водою і обробляли протягом 5 хв киплячою царською горілкою для повного видалення магнієвих сполук і легуючих добавок, а кристали cBN, що залишилися, промивали водою і сушили при 120 °С. Отримані зразки вивчали методом рентгенівської дифрактометрії на порошковому дифрактометрі Seifert MZIII (випромінювання CuK α) в геометрії Брега-Брентано. Юстирування гоніометра здійснювали за допомогою еталонних зразків високочистого кремнію ($a = 5,431066 \text{ \AA}$) і LaB $_6$ ($a = 4,15695 \text{ \AA}$). Положення ліній cBN 111, 200, 220, 311 і 400 визначали за допомогою підгонки профілю до функції Пірсона (PVII). Прецизійне визначення параметрів ґратки проводили за допомогою програми U-FIT [30], що дозволяє враховувати зміщення поверхні зразка від площини дифракції, нульовий зсув гоніометра і поглинання рентгенівських променів у зразку.

Дослідження отриманих кристалів cBN методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) проводили на спектрометрі Bruker ER 200D SRC при кімнатній температурі.

Спікання порошків допованого cBN здійснювали в мідних ампулах у камері високого тиску типу “тороїд” при 8 ГПа і 1400 °С протягом 1–3 хв; за такої умови отримували продукт спікання діаметром 3–4 мм і висотою 1–3 мм. У ряді випадків порошки cBN спікали з нітридом алюмінію (10 % (за масою), розмір часток 0,5–5 мкм), що не впливало на електричні властивості отриманих продуктів спікання, але значно збільшувало їхню механічну стійкість при температурах до 700 °С. Для вилучення зразків після спікання мідні ампули розчиняли в азотній кислоті.

Для вимірювання електричного опору і його залежності від температури на спечені зразки наносили контакти з багатокомпонентного матеріалу на основі титану і срібла. Струмопровідні (мідні, ніхромові, срібні, платинові) електроди (дріт діаметром 100–300 мкм) припаювали до контактів за допомогою інфрачервоного лазера ($\lambda = 1060 \text{ нм}$). Аналогічним чином припаювали платинові контакти до окремих монокристалів cBN. Високотемпературні (до 700 °С) вимірювання проводили в кварцевій трубці з ніхромовим нагрівачем. Температуру вимірювали за допомогою термопар хромель-алюмель, спай якої розташовували на відстані 1 мм від зразка.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Параметр ґратки нелегованого cBN, отриманого прямим перетворенням високочистого піролітичного нітриду бору при високих тисках і температурах, становить $a = 3,6153(1) \text{ \AA}$ [31]. cBN, отриманий іншими методами, може мати як більший, так і менший параметр ґратки. Зокрема, він значною мірою залежить від неминучих домішок кисню (з повітря, з окисленої поверхні BN) і вуглецю (з домішок у вихідному hBN, з графітового нагрівача комірки високого тиску). Обидві ці домішки мають тенденцію зменшувати параметр ґратки. Оскільки зазвичай синтез проводять за відсутності добавок, що зв'язують кисень і вуглець, то як параметр ґратки, відповідний “нульовому” допущенню, автори вибрали близький до нього параметр ґратки зразків cBN, отриманих в процесі кристалізації з магнієвих розчинників.

cBN, легований магнієм

Чорні кристали cBN, отримані кристалізацією з розплавів системи Mg–B–N при 4 ГПа і 1400 °С, мають параметр кристалічної ґратки $a = 3,6150(1) \text{ \AA}$,

який практично збігається з параметром ґратки чистого cBN ($a = 3,6153(1) \text{ \AA}$ [31]), що вказує на відсутність легування кубічного нітриду бору магнієм в цих умовах.

Кубічний нітрид бору, отриманий при кристалізації з розчину BN в надкритичному аміаку в присутності дибориду (або борнітриду) магнію (рис. 2, *a*), має жовтий колір і дуже високий електроопір. Параметр ґратки a зразків, отриманих таким методом синтезу, в порівнянні з параметром a для cBN, отриманого з розплаву системи Mg–B–N, збільшується на $0,0014(4) \text{ \AA}$. Це обумовлено входженням атомів магнію в структуру cBN, що утворюється. Кількість магнію, впровадженого в ґратку cBN, можна оцінити за допомогою правила Vegarda в припущенні утворення кубічних “твердих розчинів” складу $\text{Mg}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ (рис. 3, *a*). Параметр ґратки для гіпотетичного сфалеритного “MgN” ($a = 4,987 \text{ \AA}$) було розраховано в припущенні, що довжина зв’язку Mg–N становить $2,160 \text{ \AA}$, що відповідає середній довжині зв’язку Mg–N в Mg_3N_2 [32]. В рамках даного підходу максимальний вміст магнію в ґратці cBN може бути оцінено значенням $0,05 \%$ (ат.). Варто зазначити, що проникнення магнію в cBN при кристалізації з розчинів BN в надкритичних флюїдах можливо тільки при відсутності інших (крім Mg) легуючих домішок.

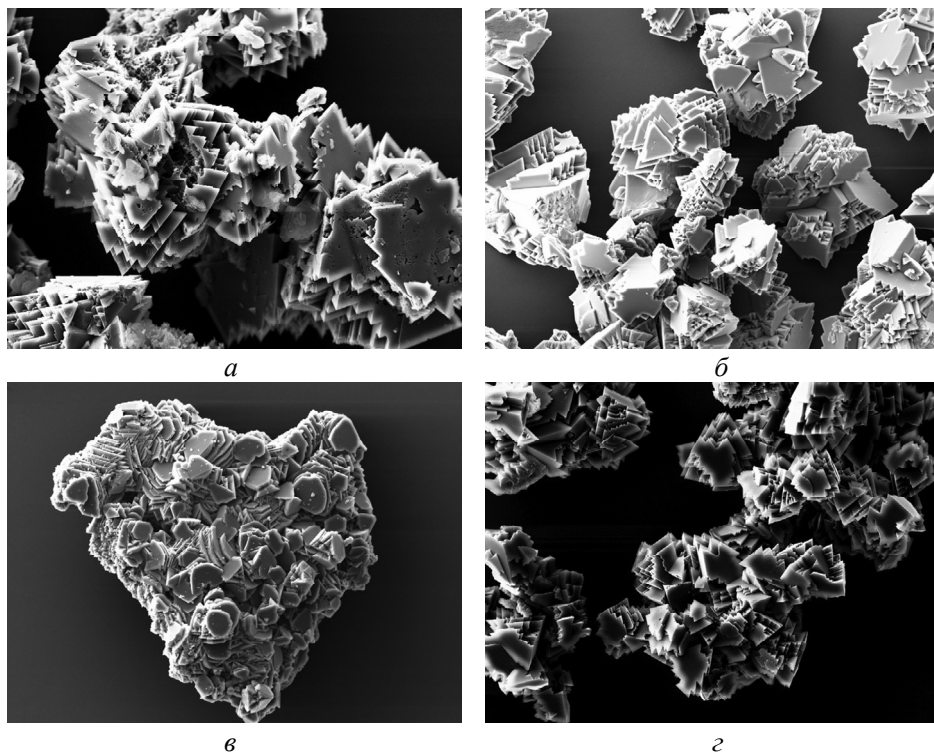


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні знімки мікропорошків кубічного нітриду бору, отриманих кристалізацією з розчинів BN в надкритичному аміаку: нелегований (*a*), “доповані” сіркою (*б*), доповані кремнієм (*в*), берилієм (*г*).

Спроба легування cBN сіркою

Спроби отримати кубічний нітрид бору, легований сіркою, здійснювали тільки в умовах кристалізації з розчинів BN в надкритичному аміаку (див. таблицю). Проникнення атомів сірки в ґратку cBN, що утворюється, мабуть, не відбувається внаслідок того, що сірка реагує зі сполуками магнію з утво-

ренням сульфиду MgS, який не розчиняється в надкритичному флюїді. Отримані кристали cBN (див. рис. 2, б) були солон'яно-жовтого (а не червонового, як повідомлялося в [7]) кольору і мали високий електроопір.

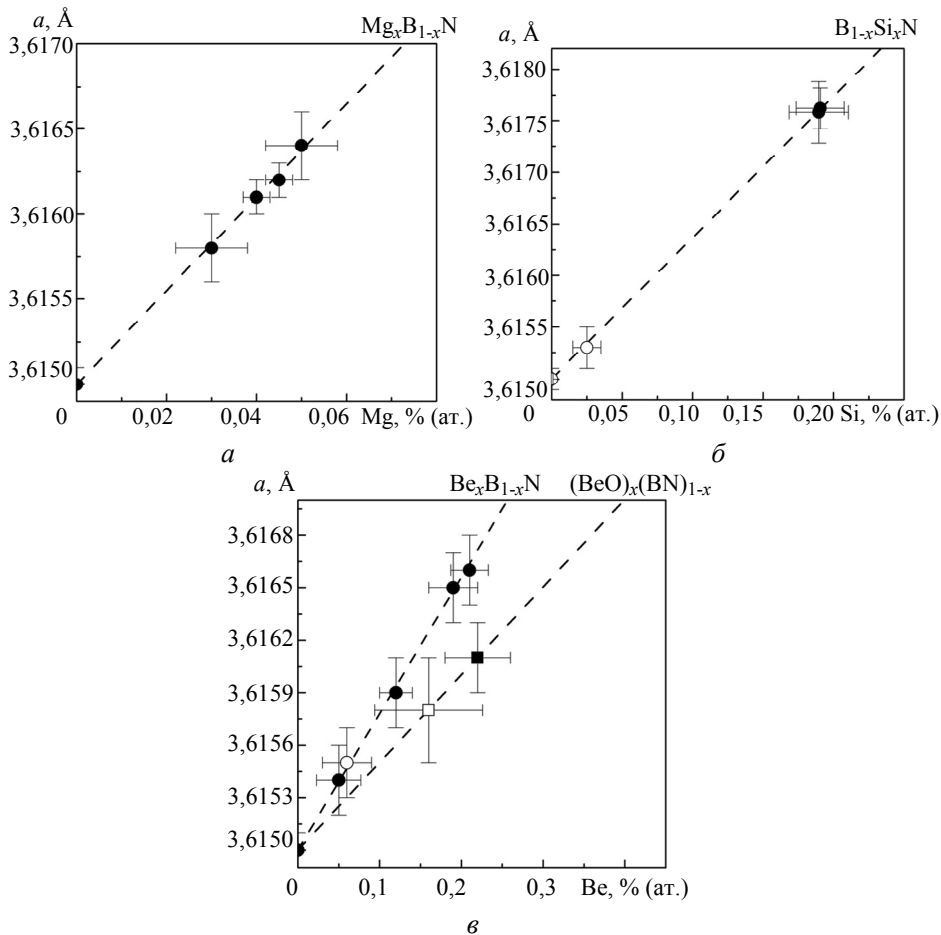


Рис. 3. Оцінка складу cBN, легованого магнієм (а), кремнієм (б) і берилієм (в) за допомогою правила Вегарда: лінійні залежності параметра a кубічної ґратки від вмісту легуючої домішки відповідають ідеальним розчинам гіпотетичних сфалеритних “MgN” (а); “SiN” (б); “BeN” і “BeO” (в) в кубічному нітриді бору; параметри ґратки cBN, синтезованого кристалізацією з розчинів BN в надкритичному аміаку (●) і отриманого традиційним синтезом з розплаву системи Mg–B–N (○).

cBN, легований кремнієм

Параметр ґратки кристалів cBN, отриманих при кристалізації з розплаву системи $\text{BN–Mg}_3\text{N}_2\text{–Si}_3\text{N}_4$ ($a = 3,6153 \text{ \AA}$) практично не відрізняється від параметра ґратки нелегованого cBN, що вказує на вкрай малу розчинність кремнію в кубічному нітриді бору в умовах класичного синтезу. Однак, яскраво виражене коричневе забарвлення і помітна електрична провідність ($\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1}$) отриманих кристалів однозначно свідчить про проникнення кремнію в ґратку cBN (згідно збільшенню параметра ґратки ступінь легування становить $\sim 0,025 \text{ \% (ат.)}$). Кремній заміщає бор, утворюючи напівпровідникові кристали n -типу [33], і, мабуть, перешкоджає проникненню атомів магнію. Варто зазначити, що при концентраціях нітриду кремнію більших, ніж необхідно

для повного зв'язування нітриду магнію в силіконітрид MgSiN_2 , кристалізація cBN не спостерігається.

У процесі кристалізації cBN з надкритичного аміаку в присутності кремнію або нітриду кремнію утворюються темно-коричневі порошки легованого cBN , частки яких складаються зі зростків дрібних пластинчастих зерен (див. рис. 2, *в*), а максимальне значення параметра кристалічної ґратки a становить $3,6176 \text{ \AA}$. Оцінку рівня легування було проведено в рамках моделі ідеального змішування ізоструктурного cBN і гіпотетичного сфалеритного “ SiN ” ($a = 4,299 \text{ \AA}$ в припущенні, що довжина зв'язку Si-N становить $1,862 \text{ \AA}$, як у випадку $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [34]), і показано, що частка кремнію в структурі cBN може досягати $0,19 \%$ (ат.) (див. рис. 3, *б*). Це значення зіставне з оціненою раніше величиною розчинності нітриду кремнію в cBN при тиску $7,7 \text{ ГПа}$ і температурах вище $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ [35].

cBN, легований берилієм

Як і в випадку кремнію, проникнення берилію в ґратку cBN повинно перешкоджати проникненню магнію. Ступінь легування порошоків cBN , отриманих з розплавів системи Mg-B-N у присутності сполук берилію, невелика ($\sim 0,06 \%$ (ат.) згідно з оцінками по збільшенню параметра кристалічної ґратки). Проте, порошки мають світло-синє забарвлення і електропровідні, що однозначно свідчить про розчинність берилію (або нітриду берилію) в кубічному нітриді бору. Варто зазначити, що при синтезі з додавкою BeO в аналогічних умовах утворюються темно-сині електропровідні кристали cBN з вмістом $\sim 0,1 \%$ (ат.) берилію.

В умовах синтезу з розчинів BN в надкритичному аміаку в присутності нітриду берилію, параметр ґратки кубічного нітриду бору, що утворюється, (див. рис. 2, *з*) збільшується до $3,6166(2) \text{ \AA}$. Кількість берилію, впровадженого в ґратку cBN , оцінювали за допомогою правила Вегарда в припущенні утворення кубічних “твердих розчинів” $\text{Be}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ (див. рис. 3, *в*). Параметр ґратки для гіпотетичного сфалеритного “ BeN ” був прийнятий рівним $4,005 \text{ \AA}$, що відповідає довжині зв'язку BeN ($1,734 \text{ \AA}$) в Be_3N_2 [36]. Оцінена таким чином гранична розчинність берилію в cBN при кристалізації з розчинів BN в надкритичному аміаку становить $\sim 0,21 \%$ (ат.). Варто зазначити, що при концентрації нітриду берилію більше $0,5 \%$ (за масою) утворення cBN в досліджуваному діапазоні тисків і температур не спостерігалось.

При використанні в якості легуючої добавки оксиду берилію утворюються кристали cBN синього кольору з жовто-зеленим відливом, що мають на один-два порядки меншу електропровідність порівняно з кристалами, отриманими в присутності Be_3N_2 . Це може свідчити про проникнення берилію в cBN у вигляді угруповання BeO – аналогічно тому, як у відсутності гетера азоту бор входить в алмаз у вигляді угруповання BN з утворенням легованих бором кристалів з дуже низькою електропровідністю [37]. У цьому випадку рівень легування було оцінено за допомогою правила Вегарда для ізоструктурного cBN і гіпотетичного сфалеритного “ BeO ” (довжина зв'язку $\text{Be-O} = 1,674 \text{ \AA}$ [38]; параметр ґратки – $3,866 \text{ \AA}$). Максимальний вміст берилію, впровадженого у вигляді угруповання BeO , становить $\sim 0,2 \%$ (ат.), як і в разі допування нітридом берилію.

Спектри ЕПР зразків легованого cBN

Спектри ЕПР зразків легованого cBN (рис. 4) представлено досить широкими лініями внаслідок усереднення за всіма можливими орієнтаціями час-

тинок досліджуваних мікропорошків. Для всієї гама вивчених порошків легованих cBN вдалося зареєструвати чотири види ЕПР-активних домішок, яким відповідають лінії А ($g = 2,007$, $\Delta H \sim 10$ Гц), В ($g = 2,002$, $\Delta H \sim 60$ Гц), С ($g = 2,23$, $\Delta H \sim 330$ Гц) і D ($g = 2,43$, $\Delta H \sim 1000$ Гц).

У зразку, отриманому кристалізацією з розплаву системи hBN–MgB₂ (див. таблицю, зразок 26), зареєстровано три лінії: вузька А ($g = 2,007$, $\Delta H = 60$ Гц), характерна для синтезу з розплавів системи Mg–B–N; широка лінія D ($g = 2,43$, $\Delta H = 1000$ Гц), а також лінія С ($g = 2,24$, $\Delta H = 350$ Гц). Аналогічний ЕПР-спектр має cBN, отриманий з розплаву системи hBN–Mg₃N₂. В ЕПР-спектрах зразків 54 і 55 вузька лінія А відсутня.

У зразку 48 з добавкою сірки присутня одна широка лінія С ($g = 2,24$, $\Delta H = 360$ Гц), причому рівень сигналу близький до рівня шумів. В ЕПР-спектрах зразків 50 і 52, легованих кремнієм, присутня тільки лінія С ($g = 2,23$, $\Delta H = 330$ Гц).

Всі зразки, леговані берилієм, дають ЕПР-лінію С ($g = 2,22$, $\Delta H = 300$ Гц), а зразки, синтезовані з розплаву системи Mg–B–N з добавкою оксиду берилію – ще і вузьку лінію А ($g = 2,007$, $\Delta H = 10$ Гц). Відсутність роздільності широких ліній в спектрах ЕПР не дозволяє провести однозначну інтерпретацію отриманих результатів. Згідно [39], лінія А обумовлена асоціацією дефектів на основі вакансій азоту та міжвузлових атомів. Лінія В відповідає парі заряджена вакансія азоту–неспарений електрон [40]. Згідно [41], лінія С, що присутня в усіх зразках, мабуть, пов'язана з атомами вуглецю, що заміщають атоми азоту, а лінія D може бути обумовлена присутністю в структурі cBN атомів магнію, що заміщають атоми бору.

Напівпровідникові властивості леговогого cBN

У той час як легування магнієм не супроводжується появою електричної провідності у кристалів, що утворюються, проникнення атомів кремнію і берилію в структуру cBN супроводжується появою напівпровідникових властивостей. Легування берилієм приводить до провідності *p*-типу, тоді як легування кремнієм – до провідності *n*-типу [5]. В обох випадках електрична провідність монокристалів (~ 100 мкм, зразки 45 і 53) складає $\sim 0,001$ Ом⁻¹.

Залежності питомої електропровідності σ продукту спікання cBN, легового кремнієм, від температури при постійній напрузі і від напруги, що пода-

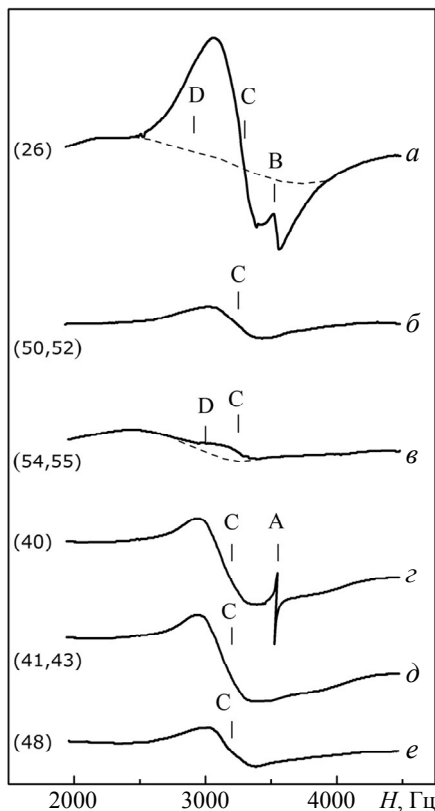


Рис. 4. Спектри ЕПР зразків cBN: нелегований (а), леговані нітридом кремнію (б), нітридом магнію (в), оксидом берилію (г), нітридом берилію (д); “легований” сіркою (е); а, г – отримані традиційним синтезом, інші – кристалізацією з розчину BN в надкритичному аміаку; у дужках дані номери зразків (див. таблицю).

ється, при постійній температурі представлено на рис. 5 і 6, відповідно. Залежності провідності σ_{BN} , легованого берилієм, мають аналогічний характер. Спостережувані залежності $\lg \sigma(1/T)$ при $U = \text{const}$ і $\lg \sigma(U^{1/2})$ при $T = \text{const}$ близькі до лінійних, що свідчить про механізм провідності Френкеля, тобто зниження потенційного бар'єру пастки кулонівського типу в сильному електричному полі. Температурна залежність електроопору практично однакова для продуктів спікання $\sigma_{BN}(\text{Si})$ і $\sigma_{BN}(\text{Be})$ і добре відтворюється при багаторазовому термоциклюванні в діапазоні 150–650 °С. При температурах нижче 150 °С, особливо при кімнатній температурі й у вологому середовищі, відбувається часткова гідратація зразка:

- електроопір продукту спікання, прогрітого до 600 °С і швидко охолодженого до кімнатної температури за добу за температури 20 °С та відносній вологості повітря 70 % зменшується на три порядки;

- з'являється гістерезис на температурній залежності електроопору, що зникає при подальшому нагріванні до 300 °С, після чого залежність електроопору від температури відтворюється при багаторазовому термоциклюванні в інтервалі температур 150–650 °С за парціального тиску водяної пари нижче 10 кПа.

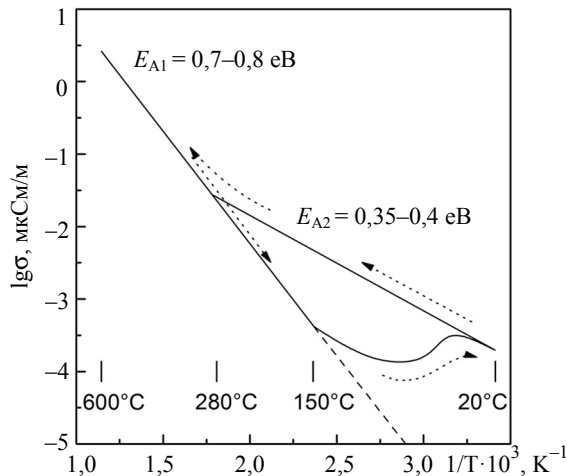


Рис. 5. Температурна залежність питомої електропровідності продуктів спікання σ_{BN} , допованого кремнієм; стрілки вказують напрямок зміни параметрів; гістерезис спостерігається тільки у вологому повітрі, тоді як в сухому повітрі й у вакуумі він відсутній.

Варто зазначити, що експерименти у вакуумі й у сухому повітрі (висушений над P_2O_5) показують повну відтворюваність результатів у інтервалі 20–650 °С (пунктирна лінія на рис. 5), що однозначно свідчить про чутливість зразків до вологи при температурах нижче 150 °С.

При збільшенні температури у вологому (70 % при температурі 20 °С) повітрі спостерігається гістерезис провідності: стабільний високотемпературний режим провідності настає тільки при 300 °С, за такої умови змінюється енергія активації провідності: $E_{A1} = 0.7\text{--}0.8$ eV при температурах вище 300 °С і $E_{A2} = 0.35\text{--}0.4$ eV при температурах нижче 300 °С. Близькі значення енергії активації спостерігали раніше [42, 43]. Мабуть, подібна поведінка пов'язана з наявністю двох типів "пасток" на міжзеренних границях продукту спікання: OH^- і O^{2-} . Вище 300 °С, за рахунок дегідратації перший тип пасток перетворюється на другий тип. Оцінка товщини міжзеренної границі за методом,

описаним раніше [44, 45], дає значення 5 \AA , що відповідає подвійному шару іонів кисню. Такі міжзеренні границі збільшують питомий електроопір продукту спікання на шість порядків.

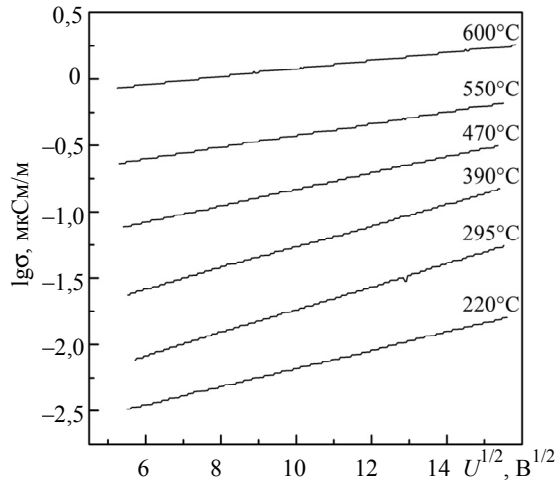


Рис. 6. Залежність питомої електропровідності від напруги для продуктів спікання cBN, допованого кремнієм.

Незважаючи на високий питомий електроопір в сухій атмосфері (10^{10} – 10^{11} Ом·м при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ і 10^6 Ом·м при $600 \text{ }^\circ\text{C}$), продукти спікання напівпровідникового нітриду бору можуть знайти застосування як термочутливі елементи датчиків електронних пристроїв в діапазоні температур 150 – $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ

Проникнення магнію в кубічний нітрид бору в умовах класичного синтезу з розплаву системи Mg–BN при “квазірівноважному” рості кристалів нехтовно мале, що, мабуть, обумовлено тим, що атомний радіус магнію значно перевищує атомний радіус бору, але при синтезі з надкритичного аміаку проникнення магнію в ґратку cBN стає можливим.

Легування cBN атомами кремнію і берилію спостерігається в обох випадках, причому ступінь допування значно зростає в разі кристалізації кубічного нітриду бору з розчинів BN в надкритичному аміаку при тиску $3,9$ – $4,4$ ГПа і температурі $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ порівняно з класичним синтезом з розплавів системи Mg–B–N при тиску $4,2$ ГПа і температурі $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Допування кубічного нітриду бору кремнієм і берилієм приводить до появи напівпровідникових властивостей, тоді як легування магнієм не супроводжується появою електричної провідності кристалів cBN, що утворюються.

ПОДЯКА

Автори висловлюють вдячність А. О. Семенковичу (ВНИИСИМС, Росія) за допомогу в проведенні ЕПР-вимірювань.

V. A. Mukhanov¹, A. Courac², V. L. Solozhenko¹

¹LSPM–CNRS, Université Paris Nord, Villetaneuse, France

²Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) Sorbonne Université, Paris, France

The effect of doping on the lattice parameter and properties of cubic boron nitride

The effect of doping of cubic boron nitride with beryllium, silicon, sulfur and magnesium on the lattice parameters, electrical conductivity and EPR spectra has been studied. It is established that the degree of doping increases significantly in the case of crystallization of cubic boron nitride from BN solutions in supercritical ammonia at 3.9–4.2 GPa and 1100°C compared to the conventional synthesis from melts of the Mg–B–N system at 4.2 GPa and 1400°C. Doping with silicon and beryllium results in semiconductor properties of cubic boron nitride.

Keywords: cubic boron nitride, doping, supercritical fluids, lattice parameter, semiconductor properties.

1. Wentorf H.R. Cubic form of boron nitride. *Chem. Phys.* 1957. Vol. 26, no. 4. P. 956–960.
2. Rapoport E. Cubic boron nitride: a review. *Ann. Chim.* 1985. Vol. 10, no. 7. P. 607–638.
3. Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. High-pressure design of advanced BN-based materials. *Molecules.* 2016. Vol. 21, no. 10. 1399.
4. Chrenko R.M. Ultraviolet and infrared spectra of cubic boron nitride. *Solid State Comm.* 1974. Vol. 14, no. 6. P. 511–515.
5. Wentorf R.H. Preparation of semiconducting cubic boron nitride. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36, no. 8. P. 1990–1991.
6. Shipilo V.B., Shishonok E.M., Akimov A.I., Shishonok N.A. Studies of dielectric-properties of cubic boron-nitride. *Dokl. Akad. Nauk Belarusi.* 1985. Vol. 29, no. 7. P. 604–606.
7. Lukomskii A.I., Shipilo V.B., Shishonok E.M., Anichenko N.G. Raman scattering of cubic boron nitride. *Phys. Stat. Sol. A.* 1987. Vol. 102, no. 2. P. K137–K139.
8. Taniguchi T., Teraji T., Koizumi S., Watanabe K., Yamaoka S. Appearance of *n*-type semiconducting properties of cBN single crystals grown at high pressure. *Japan. J. Appl. Phys. Part 2 Letters.* 2002. Vol. 41, no. 2A. P. L109–L111.
9. Sachdev H. Influence of impurities on the morphology and Raman spectra of cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12, no. 8. P. 1275–1286.
10. Shishonok E.M., Taniguchi T., Watanabe K., Haneda H., Kanda H. Low-frequency Raman scattering of Be-doped cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12, no. 3–7. P. 1133–1137.
11. Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. Polarized Raman scattering of impurity modes in beryllium-doped cubic boron nitride single crystals. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, no. 18. P. 2972–2974.
12. Taniguchi T., Watanabe K., Koizumi S. Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT. *Phys. Stat. Sol. A.* 2004. Vol. 201, no. 11. P. 2573–2577.
13. DeVries R.C., Fleischer J.F. Phase equilibria pertinent to the growth of cubic boron nitride. *J. Crys. Growth.* 1972. Vol. 13/14. P. 88–92.
14. Endo T., Fukunga O., Iwata M. Precipitation mechanism of boron nitride in the ternary system of B–Mg–N. *J. Mater. Sci.* 1979. Vol. 14, no. 7. P. 1676–1680.
15. Nakano S., Ikawa H., Fukunaga O. High pressure reactions and formation mechanism of cubic boron nitride in the system boron nitride-magnesium nitride. *Diamond Relat. Mater.* 1993. Vol. 2, no. 8. P. 1168–1174.
16. Lorenz H., Orgzall I., Hinze E. Rapid formation of cubic boron nitride in the system Mg₃N₂–hBNp. *Diamond Relat. Mater.* 1995. Vol. 4, no. 8. P. 1050–1055.
17. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B. On nucleation of cubic boron nitride in the BN–MgB₂ system. *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, no. 38. P. 8137–8140.
18. Turkevich V.Z., Solozhenko V.L., Kulik O.G., Itsenko P.P., Sokolov A.N., Lutsenko A.N., Vashchenko A.N. Phase diagram of the Mg–B–N system at high pressures. *J. Superhard Mater.* 2003. Vol. 25, no. 6. P. 18–25.
19. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A., Novikov N.V. On the *p,T*-region of cubic boron nitride formation. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1989. Vol. 308, no. 1. P. 131–133.
20. Solozhenko V.L. New concept of BN phase diagram: an applied aspect. *Diamond Relat. Mater.* 1994. Vol. 4, no. 1. P. 1–4.
21. Solozhenko V.L., Le Godec Y., Klotz S., Mezouar M., Turkevich V.Z., Besson J.-M. In-situ studies of boron nitride crystallization from BN solutions in supercritical N–H fluid at high pressures and temperatures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4, no. 21. P. 5386–5393.

22. Solozhenko V.L., Solozhenko E.G., Petit J.P. On cubic boron nitride crystals grown in the BN–N–H system. *J. Superhard Mater.* 2003. Vol. 25, no.1. P. 78–79.
23. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Novikov N.V., Petit J.P. On the cubic boron nitride crystallization in fluid systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6, no. 14. P. 3900–3902.
24. Solozhenko V.L. On the phase diagram of boron nitride. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1988. Vol. 301, no.1. P. 147–149.
25. Solozhenko V.L. Boron nitride phase diagram. State of the art. *High Pressure Res.* 1995. Vol. 13, no. 4. P. 199–214.
26. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B. Refined phase diagram of boron nitride. *J. Phys. Chem. B* 1999. Vol. 103, no. 15. P. 2903–2905.
27. Turkevich V.Z., Solozhenko V.L. Thermodynamic analysis of the nitrogen – hydrogen system at high pressures and temperatures. *J. Superhard Mater.* 2003. Vol. 25, no. 2. P. 11–13.
28. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. Toroid type high-pressure device: history and prospects. *High Pressure Res.* 2004. Vol. 24, no. 3. P. 371–383.
29. Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Solozhenko V.L. On melting of B₄C boron carbide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34, no. 3. P. 211–213.
30. Evain M. U-fit program. *Internal Report, I.M.N.* Nantes, France, 1992
31. Kurdyumov A.V., Solozhenko V.L., Zelyavski W.B. Lattice parameters of boron nitride polymorphous modifications as a function of their crystal-structure perfection. *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 540–545.
32. Reckeweg O., DiSalvo F.J. About binary and ternary alkaline earth metal nitrides. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2001. Vol. 627, no. 3. P. 371–377.
33. Hiram, K. Taniyasu, Y., Yamamoto, H., Kumakura, K. Control of *n*-type electrical conductivity for cubic boron nitride (c–BN) epitaxial layers by Si doping. *Appl. Phys. Lett.* 2020. Vol. 116, no. 16. P. 162104.
34. Marchand R., Laurent, Y., Lang, J. Structure du nitride de silicium alpha. *Acta Crystallogr. B.* 1969. Vol. 25, no. 10. P. 2157–2160.
35. Громько С.Н., Залявский В.Б., Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. О растворимости нитрида кремния в кубическом нитриде бора. *Докл. АН СССР* 1989. Vol. 309, № 5. P. 1115–1117.
36. Eckerlin P., Rabenau A. Die Struktur einer neuen Modifikation von Be₃N₂. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1960. Vol. 304, no. 3–4. P. 218–229.
37. Лаптев В.А., Помчалов А.В. Выращивание диэлектрических и полупроводниковых монокристаллов алмаза и некоторые их свойства. *Синтез минералов.* Александров: ВНИИСИМС, 2000. Том 3. С. 75–143.
38. Sabine T.M., Hogg S. The wurtzite *Z* parameter for beryllium oxide and zinc oxide. *Acta Crystallogr. B.* 1969. Vol. 25, no. 11. P. 2254–2256.
39. Шипило В.Б., Рудь А.Е., Дутов А.Г., Богушевич С.Е., Уголев И.И. Радиационные дефекты сфалеритного нитрида бора. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1991. Т. 27, № 8. С. 1637–1640.
40. Хусидман М.Б., Нешпор В.С. О F-центрах в гексагональном нитриде бора, обогащенном изотопом ¹⁰B. *Физика твердого тела* 1968. Т. 10, № 4. С. 1229–1231.
41. Муханов В.А., Семенкович А.О. ЭПР исследование порошков легированного кубического нитрида бора. *Труды ВНИИСИМС.* 1997. Т. 14. С. 278–280.
42. Yin, H., Pongrac I., Ziemann P. Electronic transport in heavily Si doped cubic boron nitride films epitaxially grown on diamond (001). *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, no. 2, art. 023703.
43. Li X., Feng S., Liu X et al. Investigation on cubic boron nitride crystals doped with Si by high temperature thermal diffusion. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 308. P. 31–37.
44. Валеев К.С., Квасков В.Б. *Неметаллические металлооксидные полупроводники.* Москва: Энергоиздат. 1983. 160 с.
45. Квасков В.Б. *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью.* Москва: Энергоатомиздат. 1988. 128 с.

Надійшла до редакції 27.07.20

Після доопрацювання 27.07.20

Прийнята до опублікування 01.08.20