

УДК 546.27

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ НАНОАЛМАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ДИМЕРА 9-БОРАБИЦИКЛО [3.3.1]НОНАНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. К. М. Кондрина^{1,2, *}, С. Г. Ляпин¹, А. А. Ширяев³,
Ю. В. Григорьев⁴, Е. А. Екимов¹

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kondrina.km@phystech.edu

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

Изучены особенности образования наноалмазов в процессе пиролиза гетероциклического соединения — димера 9-борабицикло[3.3.1]нонана ($C_{16}H_{30}B_2$) при давлении 8–9 ГПа. Результаты экспериментов указывают на зарождение наноалмазов непосредственно при разложении прекурсора в диапазоне температур 770–830 К. Предложен механизм нуклеации наноалмазов, предполагающий сшивку молекул В–С связями с сохранением исходной sp^3 гибридизации молекул. С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света впервые убедительно продемонстрировано вхождение бора в кристаллическую решетку наноалмазов со средними размерами 2.1 и 4.3 нм. Анализ спектров комбинационного рассеяния света позволяет сделать оценку концентрации бора в наноалмазах на уровне 10^{21} см⁻³.

Ключевые слова: димер 9-борабицикло[3.3.1]нонана, пиролиз, наноалмаз, нуклеация, бор, легирование

DOI: 10.31857/S0002337X24020025, **EDN:** LJCKAK

ВВЕДЕНИЕ

Наноалмазы, синтезированные из органических соединений под давлением, становятся объектом пристального внимания исследователей в связи с новыми возможностями их применения в биомедицине, энергетике, наноэлектронике [1]. Впервые наноалмазы из углеводородов были получены Р. Венторфом в 1965 г. при давлениях около 12 ГПа и температурах 1600–2300 К [2]. В период бурного развития технологий синтеза алмазов в металлических растворителях при давлениях 5–6 ГПа данное сообщение не вызвало интереса. Работы А. Онодеры, подтверждающие возможность синтеза на-

ноалмазов из углеводородов в более мягких условиях, при давлениях 6–9 ГПа и температурах около 1600 К, появились только в 80-х годах [3]. В работах Венторфа и Онодера был сделан ряд важных заключений, повлиявших на современное развитие технологий «органического» синтеза наноалмазов под давлением. Было показано, что использование sp^3 -гибридизированных насыщенных углеводородов способствует образованию наноалмазов. Р. Венторфом было также отмечено влияние гетероатомов на фазовые превращения органических соединений: азот в молекулах подавлял нуклеацию алмаза и способствовал образованию графита,

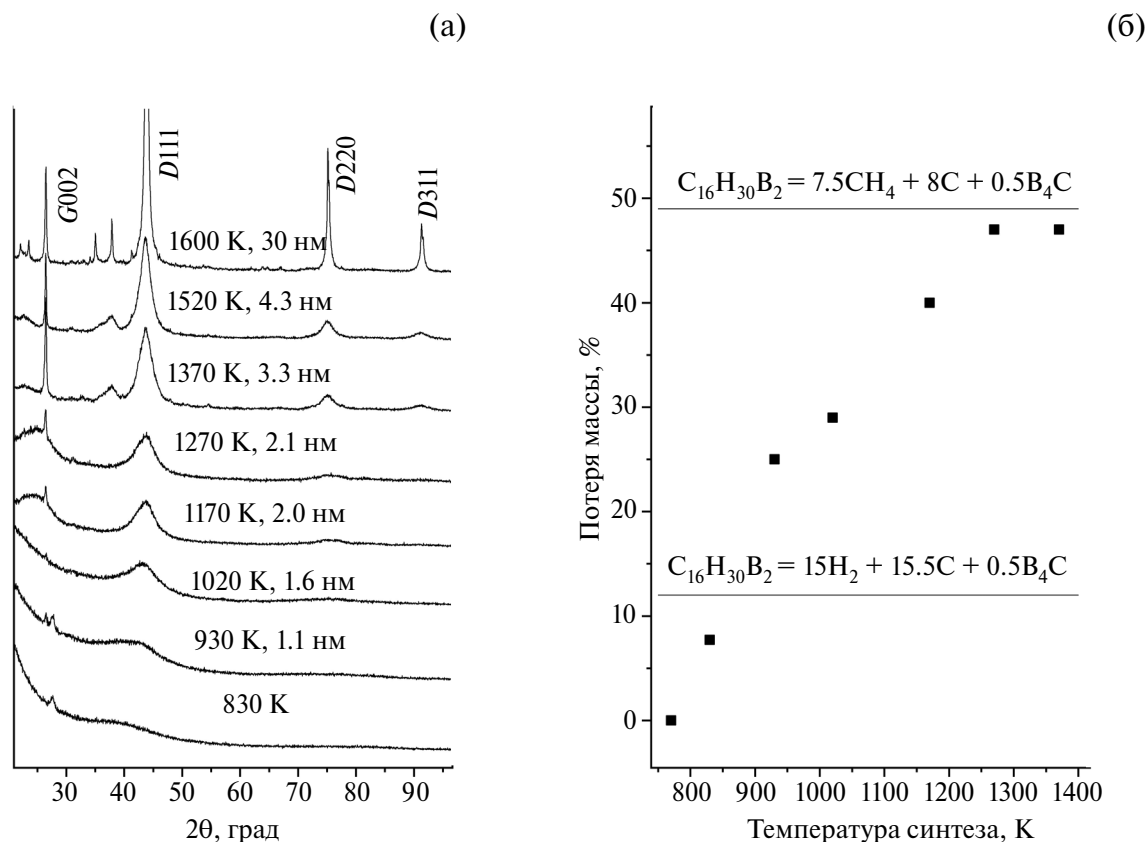


Рис. 1. Фазовые превращения 9BBN при нагреве под давлением 8–9 ГПа. Над дифрактограммами (указаны температура синтеза и средний размер кристаллитов): *D* – алмаз, *G* – графит; необозначенные линии соответствуют карбиду (кристаллическому или аморфному) и оксиду бора (а); потеря массы в образцах (б).

кислород не оказывал заметного влияние на результаты синтеза [2].

В 2010 г. первым обнаруженным представителем гетероатомов, инициирующим образование наноалмазов, стал бор [4]. Сообщение Е. Екимова о массовом синтезе наноалмазов при аномально низких температурах под давлением при разложении димера борабицикло[3.3.1]нонана $C_{16}H_{30}B_2$ возобновило интерес к синтезу наноалмазов в гетероуглеводородных системах [5, 6]. Димер борабицикло[3.3.1]нонана – органический прекурсор с алмазоподобной структурой молекулы и атомами бора в углеродном цикле; при его разложении в интервале температур 600–1200 К при давлении 8 ГПа образуются легированные бором наноалмазы [4, 6]. Легированные бором наноал-

мазы формируют устойчивые коллоиды в воде и могут быть использованы в терапии раковых клеток [7] в качестве рабочего элемента жидкостных суперконденсаторов, для получения электрохимических электродов и проводящих дорожек [8], в качестве зародышей для роста легированных CVD-алмазов [9]. В то же время, свойства легированных бором наноалмазов и процесс непосредственной трансформации борсодержащего гетероуглеводородного прекурсора в наноалмаз остаются плохо изученными. Выяснение механизма индуцированного гетероатомами бора низкотемпературной нуклеации и последующего роста наноалмазов представляется важным для целенаправленного дизайна органических гетеросоединений с целью получения

$$\Delta E = 3E_{B-C} + 3E_{H-H} - 3E_{B-C} - 3E_{C-H} = 118.2 \text{ ккал /моль}$$

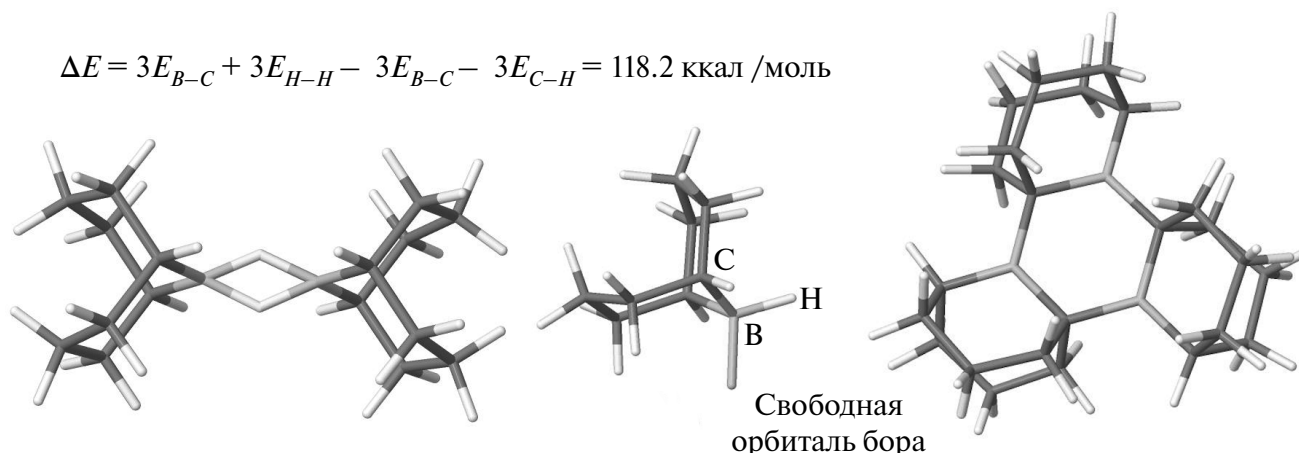


Рис. 2. Возможный сценарий образования алмазоподобного кластера – тримера, включающий диссоциацию исходного димера и полимеризацию мономеров.

наноалмазов с новыми электрически- и оптически активными дефектами.

Целью данной работы является изучение механизма трансформации димера борабицикло[3.3.1]нонана $C_{16}H_{30}B_2$ при давлении 8-9 ГПа и выяснение особенностей вхождения примеси бора в решетку наноалмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали в камере высокого давления при давлениях 8-9 ГПа и температурах до 1600 К. Исходное вещество — димер 9-борабицикло[3.3.1]нонана $C_{16}H_{30}B_2$ (Sigma Aldrich, 98%), 9BBN, прессовали в таблетки и помещали в графитовый нагреватель высотой 4 и диаметром 4(6) мм (внутренний и наружный). Контроль температуры осуществлялся в каждом эксперименте с помощью хромель-алюмелевой термопары. Скорость нагрева реакционного объема составляла менее 10 К/с, а время выдержки при постоянных p и T — 120 с.

Рентгенограммы синтезированных образцов получены в геометрии на отражение с использованием излучения $CuK\alpha$ и бесфоновое кремниевое держателя. Полученные образцы кипятили в смеси кислот H_2SO_4 и HNO_3 для удаления неалмазных фаз. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали при комнатной температуре с использованием лазерной линии с длиной волны 488 нм. Мощность лазера в анализируемом пятне поддерживалась

на уровне 0.2 мВт. Микроструктурные исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения FEI Tecnai Osiris.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены дифрактограммы синтезированных образцов, а на рис. 1б — потери массы образцов после синтеза. Из графика зависимости потери массы от температуры следует, что разложение прекурсора начинается в интервале температур 770–830 К. При температурах синтеза 830–1020 К на рентгеновских дифрактограммах образцов обнаруживаются широкие особенности на 44° и 76° . Принимая во внимание отсутствие широкого пика при 26° от графитоподобных структур и с учетом дальнейшей эволюции дифрактограмм, мы трактуем данные особенности как свидетельство зарождения наноалмазов при разложении прекурсора. Можно предположить, что на начальном этапе пиролиза происходит полимеризация молекул, приводящая к образованию кластеров с алмазоподобной структурой. Присутствие таких кластеров может существенно снизить потенциальный барьер образования алмазного зародыша. Недавно было экспериментально показано, что углеводородный кластер с 22–26 атомами sp^3 -углерода способен стабильно расти в углеводородной среде [10]. Рост кластера до размеров классического зародыша объясняется меньшим химиче-

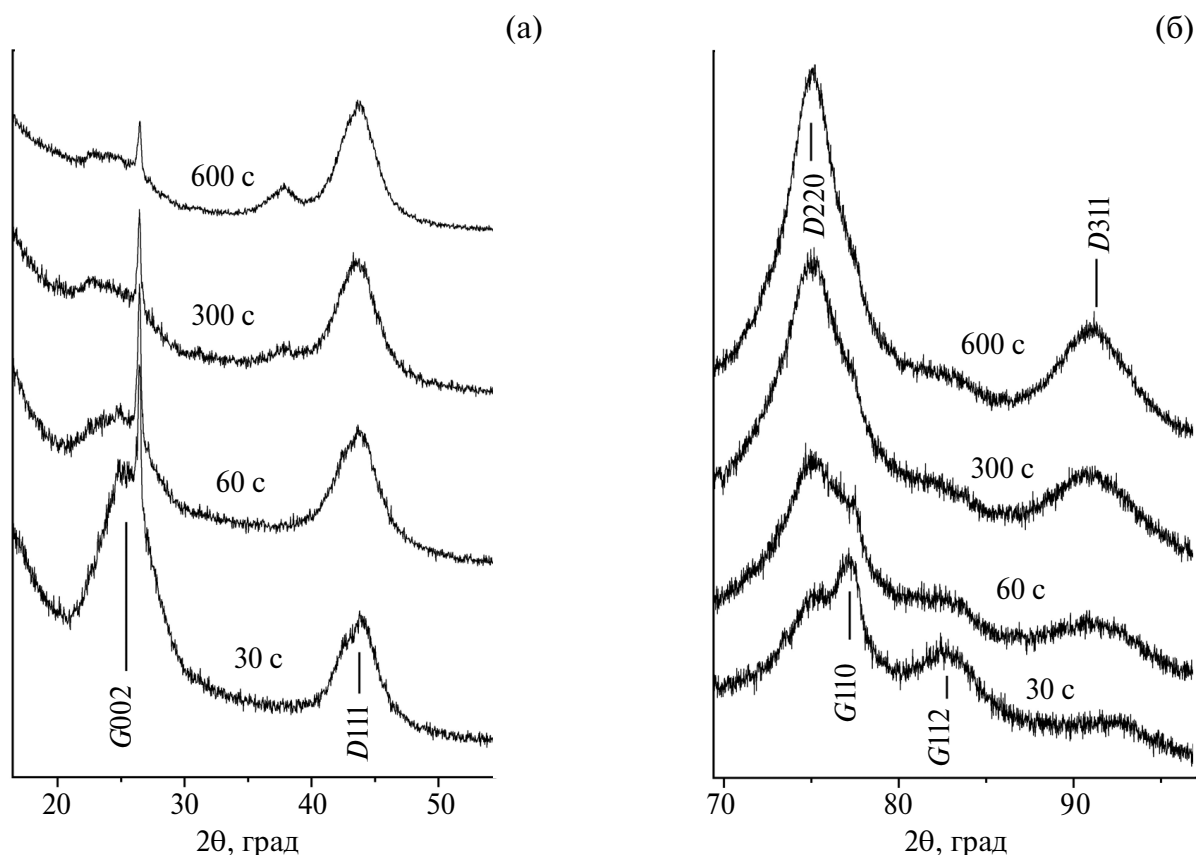


Рис. 3. Эволюция состава реакционной смеси при температуре синтеза 1270 К: $2\theta = 10^\circ\text{--}55^\circ$ (а), $68^\circ\text{--}98^\circ$ (б).

ским потенциалом углерода на насыщенной водородом поверхности по сравнению с компонентами ростовой среды.

Из анализа энергий связи атомов можно сделать предположение, что наиболее вероятным механизмом полимеризации является сшивка соседних молекул связями В–С с участием третичного углерода (наименьшая энергия связи С–Н) и выделением молекулярного водорода. Возможный сценарий образования кластеров «критического» размера с 24 атомами углерода проиллюстрирован на рис. 2. Мы полагаем, что процесс полимеризации с преимущественным выделением молекулярного водорода наиболее вероятен в интервале температур 770–830 К, поскольку потеря массы синтезированного при 830 К образца составляет около 8% (рис. 1б). Напротив, потеря массы образца около 30% при температуре синтеза 1020 К указывает на преобладание углеводородов/бороводородов в летучих продуктах пироли-

за, которые могут служить питающей средой для роста кластеров.

Дифракционный пик фазы высокого давления V_2O_3 связан с присутствием кислорода в исходном материале. Мы не обнаруживаем признаков влияния примесной фазы V_2O_3 на результаты экспериментов и, учитывая инертность кислорода в отношении карбонизации в углеводородных системах [2], не рассматриваем ее влияния на фазовые превращения 9BBN. Пик 002 хорошо окристаллизованного графита на рентгенограммах низкотемпературных образцов объясняется случайными попаданиями кусочков графитовой капсулы/нагревателя. Это подтверждается ПЭМ и исследованиями КРС образцов.

После синтеза при 1170–1270 К на рентгеновских дифрактограммах образцов наблюдаются широкие пики при 26° , 44° , 75° и 77° , свидетельствующие о формировании смеси нанокристаллических фаз алмаза и графита

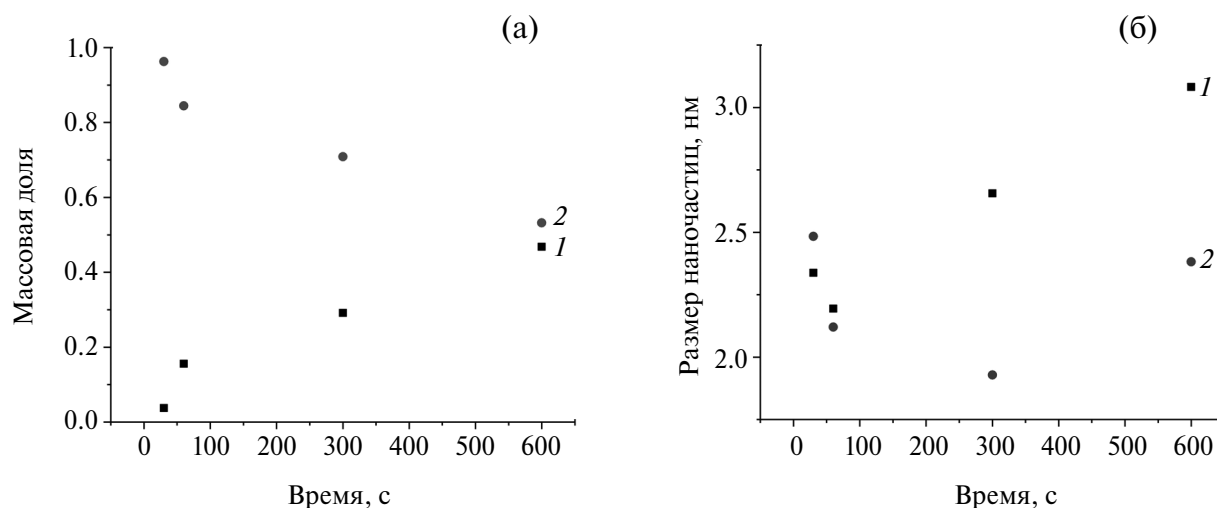


Рис. 4. Зависимости массовой доли (а) и размеров кристаллитов (б) наногرافита (2) и наноалмаза (1) от времени синтеза при температуре 1270 К.

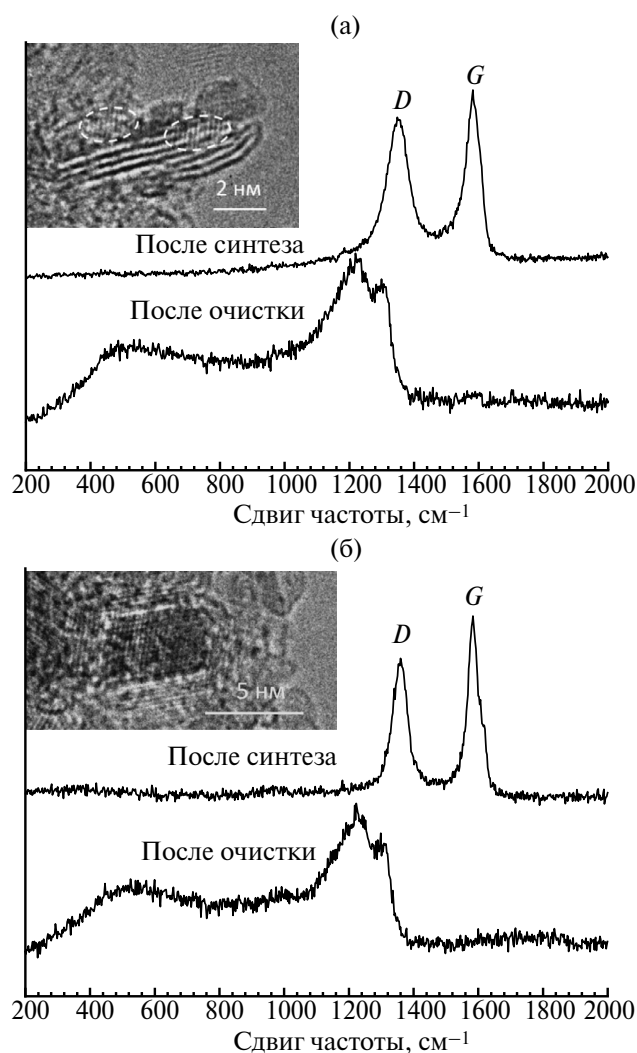


Рис. 5. Спектры КРС образцов, синтезированных при 1270 (а) и 1520 К (б) до и после очистки; на вставках ПЭМ-изображения микроструктуры образцов после синтеза.

в образце (рис. 1а). Рассчитанные по формуле Селякова–Шеррера значения средних размеров наноалмазов и наногرافита по пикам 111 и 002 соответственно составляют около 2 нм. Появление наногرافита в области стабильности алмаза можно объяснить «проскакиванием» наиболее благоприятного для «наноалмазной» полимеризации температурного интервала и интенсификацией реакций пиролиза с образованием углеводородов; потеря около 50% массы прекурсора после эксперимента при 1270 К прямо указывает на преимущественное формирование летучих соединений водорода с углеродом и бором.

Для выявления особенностей трансформации sp^2 – sp^3 нанокристаллической смеси исследовали влияние времени синтеза при температуре 1270 К на фазовый состав образцов (рис. 3). Результаты анализа дифрактограмм с использованием метода Ритвельда позволили охарактеризовать эволюцию наноструктуры и кинетику превращения. На рис 4 представлены зависимости массовой доли и размера кристаллитов графитоподобной и наноалмазной фаз от времени синтеза (образование сопутствующих фаз не принималось в расчет). Размеры кристаллитов оценивались по пикам 220 алмаза и 002 графита. Степень превращения наногرافита в наноалмаз хорошо коррелирует со средним размером нанокристаллов алмаза, что в целом соответствует ростовому процессу. Отметим,

однако, что рост наноалмазов ограничен размерами графеновой оболочки, окружающей «алмазный» кластер.

При температуре синтеза выше 1270 К (рис. 1а) наблюдается трансформация нанокристаллического графита с образованием не только наноалмаза, но и хорошо окристаллизованного графита. Напомним, что образование хорошо окристаллизованного графита свойственно перекристаллизации углерода во флюидной ростовой среде В–С–Н [11]. Одновременно наблюдается и рост наноалмазов, предполагающий каталитическую активность флюида относительно роста кристаллов алмаза. Появление широкого пика в районе 37° на дифрактограммах образцов, синтезированных при 1370–1520 К, мы трактуем как образование нанокристаллической фазы на основе бора, структура которой эволюционирует в хорошо окристаллизованный карбид бора B_4C при повышении температуры синтеза до 1600 К. Поскольку появление пика борсодержащей нанофазы сопровождается исчезновением пика нанографита, то резонно предположить, что нанографит содержал бор в концентрации, близкой к соотношению В/С в прекурсор, а образующийся наноалмаз не наследует весь содержащийся в прекурсор бор.

В ранних исследованиях наноалмазов, полученных при разложении 9BBN под давлением, в спектрах КРС присутствовала сильная фоновая люминесценция неизвестного происхождения, которая не свойственна легированным бором алмазам [6]. Получение качественных спектров КРС важно для оценки степени легирования наноалмазов. На рис. 5 представлены спектры КРС двух образцов, синтезированных при 1270 (2.1 нм) и 1520 К (4.2 нм) (см. рис. 1а), и наноалмазов после очистки от неалмазных фаз. Из-за малого сечения рассеяния сигнал КРС от алмаза не обнаруживается в спектрах образцов с графитоподобным углеродом (линии *D* и *G*). Сравнение спектров указывает на некоторое улучшение структурного совершенства графитоподобного углерода с увеличением температуры синтеза, тогда как спектры очищенных наноалмазов раз-

ного размера оказались практически одинаковы. В спектрах наноалмазов присутствуют особенности при 500, 1000, 1250 и 1300 cm^{-1} , характерные для сильного легирования бором [12]. Фоновая люминесценция в спектрах не обнаруживается, а ее присутствие в предварительных исследованиях [6] может быть связано с недостатками очистки или с поверхностной графитизацией под воздействием возбуждающего лазерного излучения. Используя предложенную В. Мортетом методику определения концентрации бора в алмазе по профилю КРС в диапазоне 1100–1500 cm^{-1} , мы оценили концентрацию бора в наноалмазах на уровне $(3.4–3.7) \times 10^{21} cm^{-3}$ [13, 14]. Отсутствие размерного эффекта в КРС наноалмазами может быть связано с ограничением длины когерентности фоонов примесными атомами бора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением методов РФА, КРС, ПЭМ и с помощью измерения потери массы образцов после синтеза прослежены особенности пиролиза 9BBN при давлении 8–9 ГПа. Показано, что пиролиз начинается при температурах 770–830 К.

Изучение фазовых превращений в зависимости от температуры и времени синтеза позволяет выделить три этапа пиролиза: 1) полимеризация с образованием алмазоподобных кластеров и насыщенного бором нанографита, 2) рост алмазных кластеров в нанографите и 3) перекристаллизация нанофазной смеси во флюидной ростовой среде. Оценка концентрации бора в наноалмазах размером 2.1 и 4.3 нм, выполненная по недавно предложенной В. Мортетом методике анализа спектров КРС [13, 14], дает величину порядка $10^{21} cm^{-3}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленное исследование было профинансировано РФФИ и GACR, проект № 20-52-26017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar S., Nehra M., Kedia D., Dilbaghi N., Tankeshwar K., Kim K. H. Nanodiamonds: Emerging Face of Future Nanotechnology // Carbon. 2019. V. 143. P. 678–699. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.060>
2. Wentorf R.H. The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3063–3069. <https://doi.org/10.1021/j100893a041>
3. Onodera A., Suito K., Morigami Y. High-Pressure Synthesis of Diamond from Organic Compounds // Proc. Jpn. Acad. B. 1992. V. 68. P. 167–171. <https://doi.org/10.2183/pjab.68.167>
4. Sidorov V.A., Ekimov E.A. Superconductivity in Diamond // Diamond Relat. Mater. 2010. V. 19. № 5–6. P. 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.12.002>
5. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V.N., Khabashesku V.N. Synergistic Effect of Fluorine and Hydrogen on Processes of Graphite and Diamond Formation from Fluorographite-Naphthalene Mixtures at High Pressures // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 43. P. 21000–21008. <https://doi.org/10.1021/jp206904t>
6. Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Khomich A.A., Lebedev O.I., Dolenko T.A., Vlasov I.I. High-Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 37. P. 5518–5522. <https://doi.org/10.1002/adma.201502672>
7. Vervald A.M., Burikov S.A., Scherbakov A.M., Kudryavtsev O.S., Kalyagina N.A., Vlasov I.I., Ekimov E.A., Dolenko T.A., Boron-Doped Nanodiamonds as Anticancer Agents: En Route to Hyperthermia/Thermoablation Therapy // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. V. 6 P. 4446–4453. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00505>
8. Kondo, T. Recent Electroanalytical Applications of Boron-doped Diamond Electrodes // Curr. Opin. Electrochem. 2022. V. 32. P. 100891. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100891>
9. Heyer S., Janssen W., Turner S., Lu Y.G., Yeap, W.S., Verbeeck, J., Haenen, K., Krueger, A. Toward Deep Blue Nano Hope Diamonds: Heavily Boron-Doped Diamond Nanoparticles // ACS Nano. 2014. V. 8. № 6. P. 5757–5764. <https://doi.org/10.1021/nn500573x>
10. Gebbie M.A., Ishiwata H., McQuade P.J., Petrak V., Taylor A., Freiwald C., Dahl J.E., Carlson R.M.K., Fokin A.A., Schreiner P.R., Shen Z. X., Nesladek M., Melosh N.A. Experimental Measurement of the Diamond Nucleation Landscape Reveals Classical and Nonclassical Features // Proc. Nat. Ac. Sci. 2018 V. 115 № 33 P. 8284–8289. <https://doi.org/10.1073/pnas.1803654115>
11. Екимов Е.А., Сидоров В.А., Рахманина А.В., Мельник Н.Н., Тимофеев М.А., Садыков Р.А. Особенности синтеза, структура и некоторые физические свойства алмаза, легированного бором // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 11 С. 1313–1319.
12. Pruvost F., Bustarret E., Deneuville A. Characteristics of Homoepitaxial Heavily Boron-Doped Diamond Films from Their Raman Spectra // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. № 3–6. P. 295–299. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00241-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00241-1)
13. Mortet V., Taylor A., Živcová Z. V., Machon D., Frank O., Hubík P., Tremouilles D., Kavan L. Analysis of Heavily Boron-Doped Diamond Raman Spectrum // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 88. P. 163–166. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.07.013>
14. Mortet V., Živcová Z.V., Taylor A., Davydová M., Frank O., Hubík P., Lorincik J., Aleshin M. Determination of Atomic Boron Concentration in Heavily Boron-Doped Diamond by Raman Spectroscopy // Diamond Relat. Mater. 2019. V. 93. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.01.02>