

## Флюидный синтез и структура новой полиморфной модификации нитрида бора

© В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, Л.И. Овсянникова, А.В. Покропивний, В.А. Куц,  
В.И. Ляшенко, Ю.В. Нестеренко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Киев, Украина

E-mail: avilon57@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2012 г.

В окончательной редакции 2 октября 2012 г.)

Методом сверхкритического флюидного синтеза получена новая не установленная ранее фаза нитрида бора с твердостью 0.41–0.63 GPa. Наличие новой фазы подтверждают рентгеновские спектры и спектры инфракрасного поглощения, где отмечены новые рефлексы и полосы. Основной рефлекс рентгенограммы —  $d = 0.286\text{--}0.291$  nm, характерная полоса в инфракрасном спектре поглощения расположена при  $704\text{ cm}^{-1}$ . Рентгенограмма, экспериментальный и теоретический спектры инфракрасного поглощения показывают, что новая синтезированная фаза нитрида бора может быть кластерным кристаллом (пространственная группа 211) с простой кубической решеткой, в узлах которой расположены каркасные кластеры фуллереноподобной морфологии  $B_{24}N_{24}$  точечной симметрии  $O$ .

Работа выполнена в рамках целевой программы Ц2-02 НАН Украины при поддержке Фонда гражданских исследований и развития (грант CRDF UE2-2456-KV-02).

### 1. Введение

Нитрид бора (BN) как изоморфный аналог углерода кроме обычных модификаций — графитоподобной гексагональной ( $h$ -BN), турбостратной ( $t$ -BN), ромбоэдрической ( $r$ -BN), а также вюрцитной ( $w$ -BN) и сфалеритной ( $c$ -BN) — имеет и другие полиморфные модификации [1]. В частности, необычные модификации BN, промежуточные по плотности между  $h$ -BN ( $\rho = 2.28\text{ g/cm}^3$ ) и  $c$ -BN ( $\rho = 3.5\text{ g/cm}^3$ ), были синтезированы Бацановым [2], Акаши [3], Соколовской [4] и Вангом [5]. Они получены в существенно неравновесных условиях в малых количествах, их структура до сих пор дискуссионна.

Ключ к расшифровке подобных полиморфных модификаций дан в работах [6,7], в которых впервые были рассмотрены полые фуллереноподобные молекулы нитрида бора  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{24}N_{24}$  в качестве структурных единиц кластерных кристаллов с простой кубической, гранецентрированной кубической, объемно центрированной кубической и алмазной решетками, в узлах которых вместо атомов расположены фуллереноподобные кластеры. Успешность этого подхода продемонстрирована в работах [8,9], в которых было теоретически показано, что давно известный так называемый кубический графит — кристалл с простой кубической решеткой. В ее узлах расположены молекулы фуллерена  $C_{24}$ . Полиморфная модификация BN, так называемая  $E$ -фаза (explosive), — цеолит с решеткой типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы фуллерена  $B_{12}N_{12}$ . Позже фаза углерода (простой кубический фуллерит —

ПКФ —  $C_{24}$ ) и полиморфная модификация нитрида бора (гипералмазный фулборенит — ГАФ —  $B_{12}N_{12}$  [9–11] были экспериментально получены нами флюидным способом.

Мы предполагаем, что у нитрида бора помимо исследованных нами существуют и другие модификации, структурными единицами которых являются каркасные кластеры. Выдвинута концепция существования ряда кристаллообразующих кластеров типа  $X_nY_n$ , из которых можно конструировать цеолитоподобные кристаллы по типу ранее рассмотренных  $E$ -фазы и кубического графита на основе соединений элементов  $A^{IV}B^{IV}$ ,  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ , в частности нитрида бора [12]. В масс-спектрах нитрида бора, расплавленного в дуговом разряде, были обнаружены молекулы фуллерена  $B_{24}N_{24}$  [13]. Кроме того, были синтезированы кластеры BN и с другими массовыми числами [14]. Вопросы стабильности и электронная структура этих кластеров, в частности изомеров кластера  $B_{24}N_{24}$ , изучались в [15,16]. Также было проведено теоретическое исследование предсказанных структур ПКФ:  $B_{24}N_{24}$  и  $B_{12}N_{12}$  [17]. Моделирование показало, что фаза ПКФ  $B_{24}N_{24}$  может быть гетерополярным полупроводником или диэлектриком с объемным модулем, сравнимым с объемным модулем кубического нитрида бора.

Есть основания предполагать, что каркасные кластеры BN могут служить структурными единицами нитридоборных кластерных кристаллов, подобных уже исследованному ГАФ  $B_{12}N_{12}$ . Целью настоящей работы является продолжение исследований свойств и структуры новых фаз нитрида бора, полученных методом сверхкритического флюидного синтеза.

Таблица 1. Условия получения и методы исследования образцов

Номера образцов	Давление, GPa	Температура, °C	Исходный реагент	Методы исследования
1–3	Электроразрядное нагружение		<i>h</i> -BN	Рентгенография
4	0.05	430	<i>t</i> -BN	ИК-спектроскопия
5	0.1	710	<i>h</i> -BN	Рентгенография
10–12	0.02	740	<i>t</i> -BN	Рентгенография и ИК-спектроскопия

Примечание. Образцы № 4, 5, 10–12 получены методом флюидного синтеза.

## 2. Методика эксперимента

Продукты нитрида бора получались методом флюидного синтеза, который является частным случаем сверхкритического флюидного синтеза, на газостате высокого давления при 0.02–0.1 GPa и температурах 430–740°C в газовых средах азота и паров воды. В качестве исходных реагентов использовался серийный гексагональный графитоподобный *h*-BN (Запорожский завод), а также сильно неупорядоченный турбостратный *t*-BN, изготовленный нами.

Реактор представляет собой вертикальную цилиндрическую водоохлаждаемую камеру высокого давления с наружным электрообогревом. В ее центре расположен тигель, в который помещаются исходные реагенты. В процессе флюидного синтеза газ переходит в сверхкритическое состояние (флюид), при котором его плотность приближается к плотности жидкости, а вязкость остается такой же малой, как вязкость газа. Флюид легко проникает в кристаллическую решетку нитрида бора и становится эффективным реагентом, растворителем и катализатором. Предполагается, что в процессе синтеза исходный нитрид бора сначала растворяется флюидом, а затем перекристаллизуется в виде новой фазы BN. Продукты реакции частично остаются в тигле, а частично переносятся и осаждаются из газовой фазы на стенках охлаждаемой камеры. Продукты в тигле и продукты на стенках камеры различаются морфологией и химическим составом, так как механизм твердофазной химической реакции в тигле отличается от механизма газофазного осаждения на стенках камеры [18].

Из гексагонального и турбостратного нитрида бора были получены продукты синтеза в виде черных поликристаллических осадков размером 0.2–1.5 mm новой неустановленной фазы BN в микродисперсной серой основной массе остаточного непрореагировавшего *h*-BN, или *t*-BN.

Кроме флюидного способа новая фаза была также получена при электроразрядном нагружении гексагонального нитрида бора. Три образца, полученные при разной степени нагрузки, содержали новую фазу BN и исходный *h*-BN, который остался еще в большом количестве.

В табл. 1 указаны условия синтеза полученных образцов и методы идентификации, примененные к каждому образцу. Поскольку после рентгенофазного анализа образец разрушается, спектры ИК-поглощения были

измерены для других образцов, полученных в том же эксперименте.

Характеризация образцов проводилась следующими методами: 1) растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе РЕММА-101А (Сумский завод), оснащенный микрорентгеноспектральной приставкой для химического анализа — количественного анализа легких элементов (В, N, O, C); 2) рентгеновского дифракционного анализа (РДА) на установке ДРОН-0.5; 3) рентгеновского анализа методом Дебая на приборе УРС-60; 4) ИК-спектроскопии на приборе UR-20.

## 3. Результаты исследований методами РЭМ и РДА

РЭМ-изображения микроструктуры образцов нитрида борных поликристаллов, полученных из турбостратного нитрида бора, представлены на рис. 1. Изображения показывают поликристаллические сростки с типичным размером кристаллов (~ 0.1–0.4 mm), выращенных как на стенках камеры, так и в тигле. Химический анализ образцов дает соотношение В:N приблизительно 1:1. Содержание кислорода на их поверхности выше, чем в объеме (полученном на изломе или шлифе). Например, образец № 12 (табл. 2) на поверхности содержал В — 47.4 at.%, N — 44.8 at.%, O — 5.4 at.%, соотношение В:N равнялось 1.06. Внутренняя часть этого образца содержала только следы кислорода. После повторного нагрева до 600°C новая фаза не менялась.

Результаты РДА представлены в табл. 2, полученные дебаграммы и дифрактограммы приведены на рис. 2 и 3. При анализе рентгенограмм был проведен теоретический расчет рентгенограммы для предсказанного кластерного кристалла ПКФ В<sub>24</sub>N<sub>24</sub> методом компьютерного моделирования с помощью программы Вебера JSV [19], а также в соответствии с методикой индирования рентгенограмм [20].

Анализ рентгенограмм полученных образцов и расчетной рентгенограммы для ПКФ В<sub>24</sub>N<sub>24</sub> показал, что рентгенограммы образцов № 5 и 10 близки к расчетной, а рентгенограммы образцов № 11 и 12 оказались более сложными. Для образцов № 5, 10–12 общим признаком является присутствие следующих характерных линий:  $d = 0.314–0.320$ ,  $0.286–0.291$ ,  $0.222–0.228$ ,  $0.1937–0.1955$  nm. Основная линия —  $d = 0.286–0.291$  nm. В расчетной рентгено-

грамме фазы ПКФ  $B_{24}N_{24}$  этим линиям соответствуют  $d = 0.3153, 0.2878, 0.2229, 0.1955$  nm. При сравнении расчетной рентгенограммы ПКФ  $B_{24}N_{24}$  с рентгенограммами экспериментальных образцов оказалось, что она наиболее близка к наблюдаемой для образца № 5. На рентгенограмме некоторых образцов, например образца № 12, кроме линий новой фазы присутствует дополнительная система линий ( $d = 0.565, 0.328, 0.296, 0.274$  nm) другой неизвестной фазы. В образцах № 10 и 11 частично присутствуют нитрид бора  $h$ -BN ( $d = 0.336, 0.216, 0.210$  nm) и  $E$ -фаза.

Рентгенограмма полученной нами новой фазы также имеет много линий, близких к линиям  $\gamma$  BN-фазы:  $d = 0.2835$  (100%),  $0.2004$  (72%),  $0.1634$  (31%),  $0.1412$  (20%),  $0.1262$  (25%),  $0.1154$  nm (27%) по данным [21]. Кроме того, ее рентгенограмма очень напоминает рентгенограмму углеродной фазы по Штеренбергу [22].

Образцы № 1–3 в табл. 2, полученные при электро-разрядном нагружении  $h$ -BN, имели на дифрактограмме следующие линии, интенсивности которых соотносятся с данными образцов, полученных флюидным способом:  $d = 0.365$  (5%),  $0.286$  (11%),  $0.244$  (14%),  $0.202$  (1,5%),

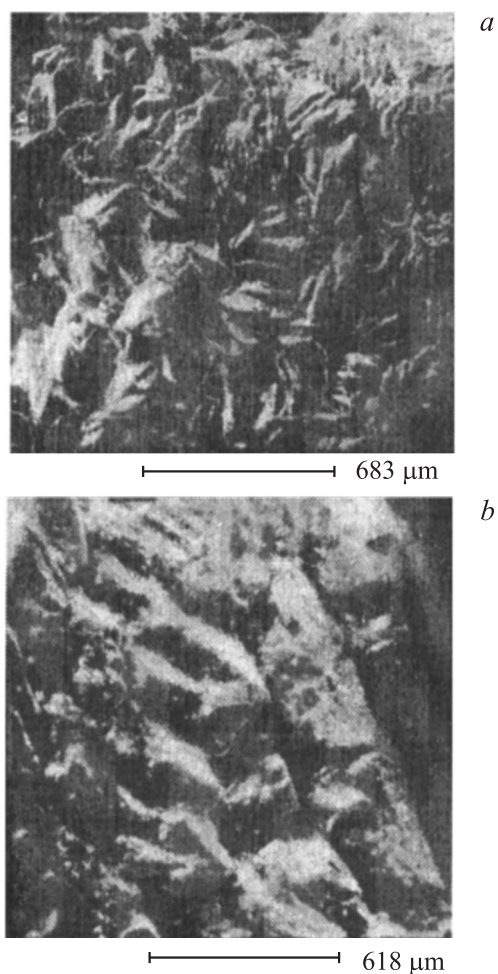


Рис. 1. РЭМ-изображения двух поликристаллических образцов новой фазы BN с увеличением 100 (а) и 111 (b).

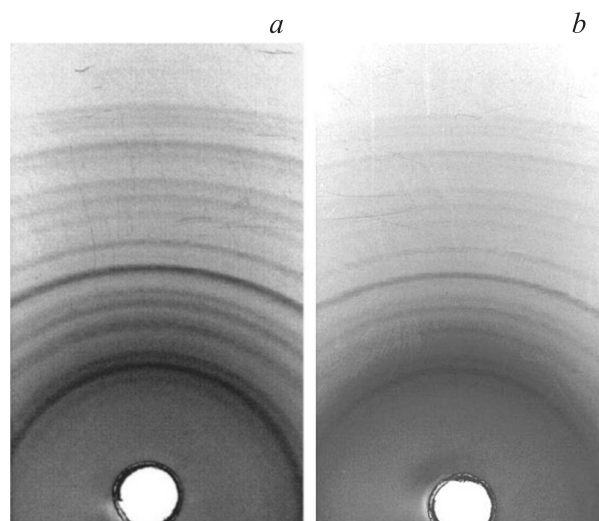


Рис. 2. Дебаеграммы  $FeK\alpha$ . а — образец № 10, б — образец № 11.

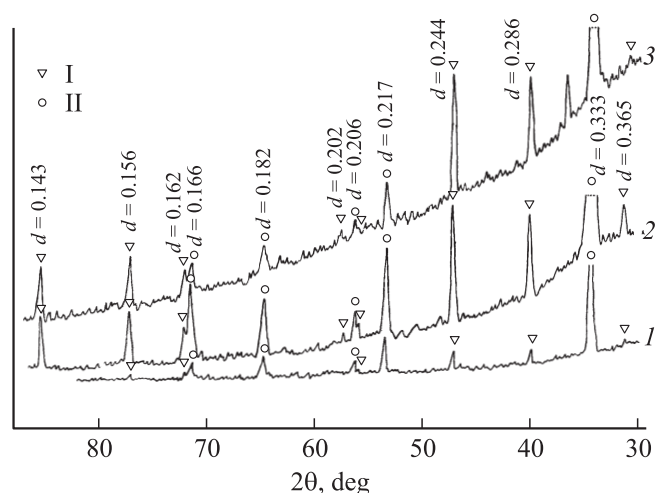


Рис. 3. Дифрактограммы образцов новой фазы BN, полученных при электро-разрядном нагружении  $h$ -BN,  $FeK\alpha$ . I — линии новой фазы BN, II —  $h$ -BN. Напряжение электро-разряда, кВ: 1 — 1, 2 — 1.5, 3 — 2.  $\alpha$  — межплоскостные расстояния (в nm).

$0.162$  (3%),  $0.156$  (5%),  $0.143$  (5%),  $0.128$  (1%),  $0.123$  nm (1%). На рис. 3 представлены интенсивности линий новой фазы (I) и фазы  $h$ -BN (II). Из рис. 3 видно, что при увеличении напряжения электро-разряда от 1 до 1.5 и 2 кВ интенсивность линий новой фазы увеличивается, а  $h$ -BN — уменьшается. Это заметно при сравнении двух соседних линий с  $d = 0.162$  nm (новая фаза) и  $d = 0.166$  nm ( $h$ -BN).

#### 4. Результаты исследований методом ИК спектроскопии

ИК-спектры поглощения новой неуставленной фазы были измерены в диапазоне  $400$ – $3800$   $cm^{-1}$ . Также были

**Таблица 2.** Вычисленная теоретически рентгенограмма для ПКФ В<sub>24</sub>N<sub>24</sub> (столбец 1; в скобках указана интенсивность рефлекса) и экспериментальные рентгенограммы образцов, полученных методом флюидного синтеза (столбцы 2–5) и при электроразрядном нагружении (столбец 6) (*d* — межплоскостное расстояние, *i* — интенсивность рефлексов, %)

ПКФ В <sub>24</sub> N <sub>24</sub>		Образец № 10		Образец № 11		Образец № 12		Образец № 5		Образцы № 1–3	
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>d</i>	<i>i</i>
100	0.705	0.733	2	0.705	1	0.719	2	—	—		
—	—	0.602*	1	0.605*	1	0.604*	2	—	—		
—	0	0.530	2	0.529	3	0.565	5	0.542	2		
110	0.4985 (5)	0.485	6	0.482	5	0.505	4**	—	—		
—	—	0.449	4	0.445	4	0.458	4	0.457	1		
—	—	—	—	—	—	0.434	2	—	—		
111	0.407	0.415	1	0.415	2	—	—	0.408	3		
—	—	0.374	8**	0.377	4	0.372	1	0.370	3		
200	0.3525	—	—	0.361	4	0.351	2	0.354	3	0.365	5
—	—	0.339***	5	0.336***	6	—	—	—	—		
210	0.3153	0.321	5	0.320	5	0.328	6	0.315	8	0.310	7
—	—	—	—	0.299	2	0.296	10	—	—		
211	0.2878 (3)	0.289	10	0.291	10	0.286	6	0.287	10	0.286	11
—	—	0.276	1	0.278	1	0.274	5	—	—		
—	—	0.263	3	0.261	7	0.265	3	0.267	2		
220	0.2493	0.254	2	0.253	2	0.251	2	0.249	7	0.244	14
300	0.2350	0.240	3	0.238	4	—	—	0.236	2		
—	—	—	—	0.233	1	—	—	—	—		
310	0.2229	0.228	3	0.226	4	0.227	2	0.222	6		
—	—	—	—	0.221	1	0.218	2	—	—		
311	0.2126	0.215	4	0.216	4	—	—	0.213	2		
—	—	—	—	0.210	2	0.210	4	—	—		
222	0.2036	0.202	3	0.202	2	0.200	4	0.202	4	0.202	1.5
320	0.1955	0.1955	8	0.1953	2	0.1937	4	0.1940	5		
—	—	0.1914	1	0.1905	2	—	—	—	—		
321	0.1884	0.1877	3	0.1869	3	—	—	0.1878	1		
—	—	0.1838	2	0.1831	3	0.1843	3	—	—		
400	0.1763 (2)	0.1795	4	0.1791	4	—	—	0.1815	4	0.18	
410	0.1710	0.1747	2	—	—	0.1727	3	0.1712	4		
411	0.166	0.1665	2	—	—	—	—	—	—		
331	0.1617	0.1632	2	0.1648	2	—	—	0.1634	3	0.162	3
420	0.158	0.1586	1	—	—	—	—	—	—		
421	0.1538	0.1546	2	—	—	—	—	0.1543	3	0.156	5
332	0.150	0.1487	4**	0.148 2	4	—	—	—	—		
—	—	0.1457	2	—	—	—	—	—	—		
422	0.144	0.1436	2	—	—	—	—	—	—		
500, 430	0.1410	0.1415	3	0.1401	3	—	—	0.1392	3	0.143	5
—	—	0.1399	2	—	—	—	—	—	—		
510	0.1382	0.1364	1	—	—	—	—	—	—		
511	0.136	0.1312	3	—	—	—	—	—	—		
—	—	0.1259	3	—	—	—	—	—	—		
441, 522	0.1227	0.1235	3	0.1235	3	—	—	0.1223	2	0.128	1
600, 442	0.1175 (10)	0.1162	5	0.1161	3	—	—	0.1173	2	0.123	1
—	—	0.1144	3	—	—	—	—	—	—		
—	—	0.1114	3	—	—	—	—	—	—		
—	—	0.1106	2	0.1075	4	—	—	—	—		
—	—	0.1092	1	0.1064	4	—	—	—	—		
—	—	0.1085	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	0.1067	5	—	—	—	—	—	—		
—	—	0.1056	3	—	—	—	—	—	—		
444	0.1018 (6)	0.1026	6	0.1022	4	—	—	0.1028	4		
700	0.1007	0.1015	4	0.1012	4	—	—	0.1006	4		
710	0.0997	—	—	—	—	—	—	0.0993	3		

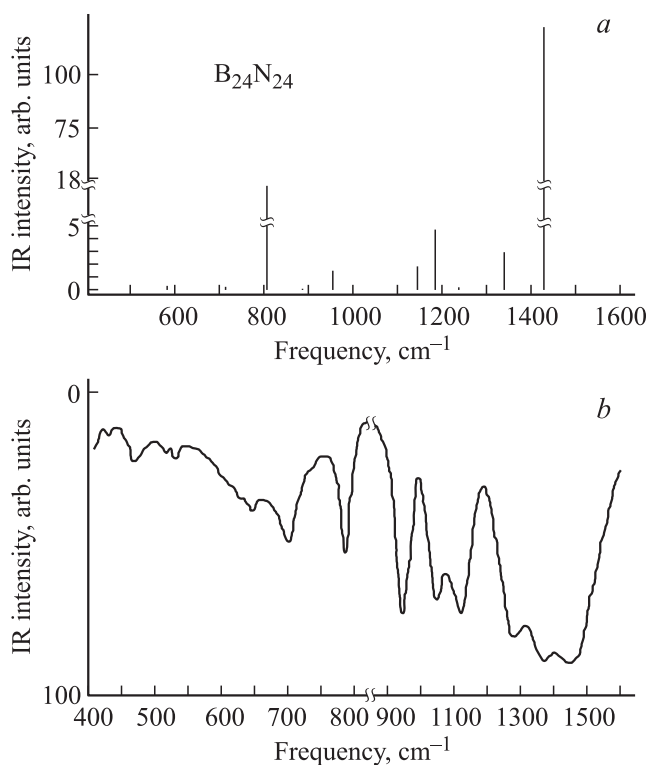
\* E-фаза.

\*\* Широкий рефлекс.

\*\*\* h-BN (остаток исходной фазы).

получены ИК-спектры поглощения исходных *t*-BN и *h*-BN. В ИК-спектрах поглощения исходных *t*-BN и *h*-BN присутствуют полосы при 1400 и 800  $\text{cm}^{-1}$  и при 1380 и 810  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Эти полосы связаны с колебаниями атомов в плоскости слоя и с колебаниями в ортогональном направлении между плоскостями.

В полученных спектрах поглощения новой фазы можно выделить три характерных участка. При 400–700  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются малоинтенсивные, нечетко выделенные полосы, из которых наиболее четкими и присутствующими для всех исследованных образцов является пик при 465  $\text{cm}^{-1}$ . Участок при 1500–3800  $\text{cm}^{-1}$  в основном монотонный, поглощение практически отсутствует, наблюдаются две широкие полосы при 3150, 3400  $\text{cm}^{-1}$ , которые связаны с примесной гигроскопической водой. Наиболее характерным является участок при 700–1500  $\text{cm}^{-1}$ , представленный несколькими четкими интенсивными полосами. Среди этих полос традиционные для нитридных структур полосы при 1430  $\text{cm}^{-1}$  и несколько смещенная до значения 780  $\text{cm}^{-1}$  полоса при 800  $\text{cm}^{-1}$ . Наиболее интенсивная широкая полоса 1430  $\text{cm}^{-1}$ , которая характерна для *h*-BN, *t*-BN и соотносится для этих структур с колебаниями атомов в плоскости слоя, в образцах новой фазы BN расщепляется на две, а в некоторых образцах на три полосы. Наиболее характерна полоса при 704  $\text{cm}^{-1}$ , которая не наблюдалась для других неустановленных фаз BN, в частности для исследованной и идентифицированной нами ранее ГАФ  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  (*E*-фазы) [9].



**Рис. 4.** ИК-спектры поглощения. *a* — рассчитанный для каркасного кластера  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ , *b* — экспериментально полученный для новой фазы BN (образец № 4).

**Таблица 3.** Экспериментальные ИК-спектры поглощения образцов новой фазы BN (№ 4, 10–12) и теоретически рассчитанные ИК-спектры для кластера  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  ( $F$  — частота, в скобках указана интенсивность колебания в относительных единицах)

$F, \text{cm}^{-1}$		
Расчет спектра ИК-поглощения кластера $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$	Образцы № 10–12	Образец № 4
294, 333	406	400
	430	425
	465	465
505	515	515
548, 569 (0.3), 604	545, 600, 655	530, 630 (плечо)
706 (0.18)*	704*	704*
774	740	740 (плечо)
801 (18)**	780**	780**
878, 948 (1.5)	935	935
—	1040	1040
1137 (1.8), 1179 (4.8)	1115	1118
1231 (0.2)	1270	1275, 1280
1337 (3)	1375	1375
1430 (122)***	1420***	1430***
—	1450	1460

\* Наиболее характерная полоса новой фазы.

\*\* Колебания в плоскости.

\*\*\* Колебания в ортогональном к плоскости направлении.

Для анализа ИК-спектра новой фазы были привлечены теоретические работы [12,23,24], где методами математической физики был сделан прогноз существования ряда каркасных кластеров фуллереноподобной морфологии типа  $X_nY_n$ , из которых можно конструировать цеолитоподобные кристаллы по типу ранее рассмотренных *E*-фазы и кубического графита на основе C, BN и других изоэлектронных соединений. В рамках метода Хартри–Фока (RHF с базисным набором 6-31G(d)) были исследованы стабильность, геометрия структуры, а также рассчитаны оптические колебательные спектры этих кластеров. Механизм распространения результатов исследования оптических колебательных спектров, полученных для обособленных фуллереноподобных кластеров методами математической физики, на новые синтезированные твердотельные наноструктуры рассматривался в [25].

Анализ рассчитанных спектров ИК-поглощения кластера  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  и их сравнение с экспериментальными ИК-спектрами новой фазы BN (рис. 4 и табл. 3) показали, что в расчете кроме основных полос 800 и 1430  $\text{cm}^{-1}$ , присущих нитридным структурам, наблюдаются менее интенсивные дополнительные полосы 294, 333, 505, 548, 569, 706, 774, 879, 948, 1137, 1179, 1231, 1337  $\text{cm}^{-1}$ . Большинство из этих дополнительных полос находят соответствие в спектрах новой фазы, а характерная для новой фазы полоса при 704  $\text{cm}^{-1}$  соответствует пику при 706  $\text{cm}^{-1}$  в рассчитанном спектре, хотя и

имеется расхождение в их интенсивностях. Отмечен также сдвиг частот колебаний между расчетным и экспериментальными спектрами, который может быть объяснен тем, что сравниваются спектры рассчитанного изолированного кластера и экспериментальной периодической структуры. Кроме того, частоты колебаний при увеличении массы кластера смещаются в сторону низких частот, а также наблюдается размерный эффект: сдвиг частот тангенциальных валентных колебаний в сторону повышения, связанный с укорачиванием связей. На основе анализа ИК-спектров сделано заключение, что новая синтезированная фаза BN может состоять из структурных единиц — каркасных кластеров  $B_{24}N_{24}$ .

Далее в определении характеристик новой фазы BN было использовано теоретическое исследование структуры фулборенита ПКФ  $B_{24}N_{24}$  [17]. Моделирование показало, что фаза ПКФ  $B_{24}N_{24}$  — гетерополярный полупроводник или диэлектрик с шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g = 3.76$  eV, плотностью  $\rho = 2.495$  g/cm<sup>3</sup> и объемным модулем  $B_0 = 367$  GPa, сравнимым с объемным модулем кубического нитрида бора. Фаза ПКФ  $B_{24}N_{24}$  имеет структуру типа нитридборного цеолита с диаметром каналов 0.46 nm. Также показано, что ПКФ  $B_{24}N_{24}$  имеет простую кубическую решетку: равновесный параметр решетки  $a = 0.7346$  nm, длина B–N связи  $a_{BN} = 0.1521$  nm, число атомов в элементарной ячейке  $Z = 48$ . Эти расчеты можно использовать для предсказания свойств новой синтезированной фазы BN. Для уточнения этих свойств необходимы дальнейшие эксперименты по исследованию нитридборных фаз и теоретический расчет свойств кристаллов на основе каркасных кластеров BN с различным числом атомов.

## 5. Твердость

Было проведено исследование микротвердости синтезированных кристаллов новой фазы BN при нагрузке на индентор в 100 g. Средние значения замеров микротвердости этих кристаллов находятся в пределах 0.41–0.63 GPa. Минимальные значения замеров микротвердости составляли 0.25 GPa, а максимальные — 1.6 GPa. Эти значения микротвердости значительно превышают микротвердость *h*-BN. Для сравнения укажем, что по литературным данным твердость *h*-BN по шкале Мооса составляет 1–2, что соответствует значениям 0.05–0.6 GPa, а микротвердость *c*-BN составляет 46.8–50.2 GPa. Известно также, что для горячепрессованного *h*-BN она составляет 0.23 GPa, а для пиролитического *h*-BN — 0.40 GPa. По значениям микротвердости новую фазу можно отнести к малоизученным промежуточным фазам BN.

## 6. Заключение

Методом флюидного синтеза получена новая наноструктурированная модификация нитрида бора с твер-

достью 0.41–0.63 GPa. Существование новой фазы подтверждают экспериментальные рентгеновские спектры и спектры инфракрасного поглощения, где отмечены новые характерные рефлексы (основной при  $d = 0.286–0.291$  nm) и полосы (при  $704$  cm<sup>-1</sup>). Рентгенограмма новой фазы близка к теоретической рентгенограмме, рассчитанной для фазы ПКФ  $B_{24}N_{24}$ . Экспериментальный спектр инфракрасного поглощения новой фазы согласуется с теоретически рассчитанным спектром каркасного кластера фуллереноподобной морфологии  $B_{24}N_{24}$  симметрии *O*.

Новая фаза BN соотносится с теоретическим исследованием ПКФ  $B_{24}N_{24}$  со структурой типа нитридборного цеолита с диаметром каналов 0.46 nm с простой кубической решеткой: равновесный параметр решетки  $a = 0.7346$  nm, длина B–N связи  $a_{BN} = 0.1521$  nm, число атомов в элементарной ячейке  $Z = 48$ .

## Список литературы

- [1] А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник. Металлургия, М. (1994). 318 с.
- [2] С.С. Бацанов, Г.Е. Блохин, А.А. Дерибас. ЖСХ **6**, 227 (1965).
- [3] T. Akashi, H.-R. Pak, A.B. Sawaoka. J. Mater. Sci. **21**, 4060 (1986).
- [4] A. Sokolovska. J. Cryst. Growth **116**, 507 (1992).
- [5] J.B. Wang, X.L. Zhong, C.Y. Zhang, B.Q. Huang, G.W. Yang. J. Mater. Res. **18**, 2774, (2003).
- [6] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный, В.В. Скороход, А.В. Курдюмов. Доп. НАН України **4**, 112 (1999).
- [7] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.M. Sheichenko. J. Solid State Chem. **154**, 214 (2000).
- [8] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. ФТТ **46**, 380 (2004).
- [9] В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, А.В. Покропивный. ФТТ **49**, 562 (2007).
- [10] А.С. Смоляр, Ю.И. Созин, В.А. Бархоленко, С.Н. Малюштан, В.А. Куц, В.Г. Гурин, А.П. Архипов, А.Ю. Герасимов, Н.А. Развадовский, А.Н. Титенко. Сверхтвердые материалы **2**, 79 (2002).
- [11] V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Kuts, R. Parteh. Abstract 8th Applied Diamond Conf. „NanoCarbon-2005“, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA (2005).
- [12] В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова, С.В. Ковригин. ФТТ **49**, 2224 (2007).
- [13] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita, M. Gonda. Chem. Phys. Lett. **380**, 620 (2003).
- [14] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita. Physica B **351**, 184 (2004).
- [15] R. Zope, T. Baruah, M.R. Pederson, B.I. Dunlap. Chem. Phys. Lett. **393**, 300 (2004).
- [16] H.-Sh. Wu, H. Jiao. Chem. Phys. Lett. **386**, 369 (2004).
- [17] В.В. Покропивный, В.Л. Бекенев. ФТП **40**, 656 (2006).

- [18] В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, С.М. Малоштан, В.О. Куц, В.Г. Гурін, О.П. Архіпов, А.В. Покропивный, В.О. Бархоленко. Флюїдний синтез нових поліморфних модифікацій вуглецю і нітриду бору. СПД Моляр С.В., Київ. (2010). 168 с.
- [19] S. Weber. *J. Appl. Cryst.* **30**, 565 (1997).
- [20] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М. (1968) 487 с.
- [21] Л.Ф. Куликова, Н.А. Бенделиани. *Сверхтвердые материалы* **4**, 17 (2005).
- [22] Л.Е. Штеренберг, С.В. Богданова. *Неорган. материалы* **5**, 807 (1979).
- [23] В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова. *ФТТ* **49**, 535 (2007).
- [24] Л.И. Овсянникова, В.В. Покропивный. *Электронная микроскопия и прочность материалов (Ин-т проблем материаловедения НАН Украины)* **15**, 28 (2008).
- [25] L.I. Ovsiannikova, A.P. Naumenko, V.V. Kartuzov, A.S. Smolyar. *Ukr. J. Phys.* **57**, 2, 214 (2012).