

Флюидный синтез и структура новой полиморфной модификации нитрида бора — гипералмазного фулборенита $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ (E -фазы)

© В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, А.В. Покропивный

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03142 Киев, Украина

E-mail: pokr@iprms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 2 июня 2006 г.)

Новая полиморфная модификация нитрида бора впервые получена методом сверхкритического флюидного синтеза в газостате высокого давления при давлении $P < 200$ МПа и температуре $T < 1000^\circ\text{C}$ в разных атмосферах. Наличие новой фазы подтверждают рентгеновские и инфракрасные спектры. Ряд линий на дифрактограммах и инфракрасных спектрах совпадает с литературными данными для фазы, известной ранее как E -фаза. На этом основании сделан вывод, что нами новым методом, вероятно, получена E -фаза. Поскольку ее структура до сих пор не установлена, мы предложили модельную структуру новой фазы в виде решетки типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы фулборена $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$. В пользу этого свидетельствует совпадение расчетных и экспериментальных значений параметра решетки ($A = 1.152$ и $C = 1.114$ нм соответственно), плотности ($\rho = 2.59$ и $2.5\text{--}2.6$ г/см³) и рентгеновских дифрактограмм. Это новый нитридорный цеолит с решеткой фожазита, названный нами гипералмазным фулборенитом $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$. Его расчетный объемный модуль $B = 658$ ГПа выше, чем у алмаза.

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

PACS: 81.05.Zx, 82.33.De, 61.46.+w, 82.75.Fq, 71.20.Tx

1. Введение

Кубический нитрид бора (c -BN) с решеткой сфелерита (аналог алмаза) и гексагональный (w -BN) с решеткой вюртцита (аналог лонсейлита) — основа сверхтвердых, легких, жаропрочных, коррозионностойких материалов конструкционного назначения, а также теплопроводных диэлектриков и широкозонных полупроводников. Гексагональный графитоподобный (h -BN), ромбоэдрический (r -BN) и турбостратный (t -BN) нитрид бора с решеткой типа графита, но с разной последовательностью упаковки слоев составляют основу материалов с анизотропными механическими, термическими, электрическими и оптическими свойствами [1].

Кроме этих трехмерных (3D) и 2D структур недавно были синтезированы 1D нанопроволоки и нанотрубки, а также 0D фуллерены и онионы из BN (см. обзоры [2–4]).

У нитрида бора, как и у изоморфного аналога углерода, обнаружены также и необычные фазы, промежуточные по плотности между h -BN ($\rho = 2.29$ г/см³) и c -BN ($\rho = 3.49$ г/см³) [5–18]. Они получены в сильно неравновесных условиях и в малых количествах, поэтому их структура не установлена и обсуждается в печати. Мы предполагаем, что у нитрида бора, как и у углерода, существует около десяти различных модификаций.

Впервые новая необычная фаза нитрида бора была получена методом ударного сжатия t -BN Бацановым и названа E -(Explosive) фазой [5], элементарная ячейка которой — ромбоэдрическая с параметрами $A = 0.72$ нм, $B = 0.81$ нм, $C = 1.89$ нм [8]. Позднее методом динамического нагружения t -BN

в стальной цилиндрической ампуле получены пористые нанокристаллы $\text{BN}_{1-x}\text{O}_x$ размером 10–40 нм ромбической сингонии с параметрами $A = 0.770$ нм, $B = 0.8058$ нм, $C = 1.1136$ нм [12], несколько отличными от [8].

Новую фазу BN методом многократного ударного сжатия получил Акаши и др., идентифицировав ее как гранецентрированную кубическую решетку с параметром $A = 0.8405$ нм [6,10].

На протяжении многих лет E -фазу разными методами получает и исследует группа Соколовской и Ольжины [7,11,13,14]. В отличие от исследованных ранее E -фаза получена в этих работах при нормальном давлении, так что ее название носит только исторический характер. Попытка расшифровать структуру E -фазы сделана в работе [14]. Приведена структура икосаэдрического кластера B_9N_9 и по программе HyperChem рассчитан его инфракрасный спектр, а по совпадению частот трех линий с экспериментальными (960, 1247 и 1459 см⁻¹) сделан вывод о том, что E -фаза состоит из кластеров B_9N_9 . Однако ИК-спектры кластера и кристалла отличаются, элементарная ячейка решетки не представлена, поэтому считать структуру установленной нет оснований.

Ванг и др. [16] также получили нанокристаллы E -фазы размером 30–80 нм на границе h -BN/ацетон в поверхностной бор-азотной плазме.

Цель настоящей работы — получение новой фазы нитрида бора методом сверхкритического флюидного синтеза, ее характеристика и расшифровка структуры.

2. Методика экспериментов

Синтез проводили на газостате высокого давления (ГазВД) при давлениях газа до 0.2 GPa и температурах до 750°C [17] в разных атмосферах. В этих условиях газ переходит в сверхкритическое состояние (флюид), при котором его плотность приближается к плотности жидкости, а вязкость остается такой же малой, как у газа. Поэтому флюид легко проникает в кристаллическую решетку и становится эффективным реагентом, растворителем и катализатором. Реактор представляет собой вертикальную цилиндрическую водоохлаждаемую камеру высокого давления с наружным электрообогревом. В ее центре расположен тигель, в который помещаются исходные реагенты. Продукты реакции частично остаются в тигле, а частично переносятся и осаждаются из газовой фазы на стенках охлаждаемой камеры (реагента). Они отличаются по морфологии и химическому составу, так как механизм твердофазной химической реакции в тигле отличается от механизма газофазного осаждения на стенках камеры (образцы № 5 и 7 получены на стенке и в тигле соответственно). Осадки на стенке имеют различный морфологический состав, но в большинстве образцов они представляют собой поликристаллические агрегаты микрочастиц. Этот метод используется в пищевой и медицинской промышленности для экстракции веществ. Мы использовали его для получения новой модификации нитрида бора, причем в отличие от взрывных методов применяли существенно более низкие (промежуточные) давления и температуры. Заметим, что в методе лазерно-индуцированной граничной реакции [16] нитрид бора растворяется в ацетоне, а в нашем — в сверхкритическом флюиде (N_2 , Ar, He, H_2O), в этом и заключается их сходство.

В качестве исходных реагентов использовался серийный гексагональный графитоподобный *h*-BN Запорожского завода (образцы № 2–4), а также сильно неупорядоченный турбостратный *t*-BN собственного изготовления (образцы № 5–7). Предполагается, что исходный BN сначала растворяется флюидом, а затем перекристаллизуется в виде новой фазы BN. Исходная шихта подвергалась высокотемпературному барическому воздействию во флюидной среде при сверхкритических *PT*-параметрах в пределах давления $P = 0.02–0.2$ GPa, температуры $T = 700–750$ °C, в течение $t = 0.5–4$ часов. Нумерация образцов, тип флюида, химический анализ, вид образца и зона реактора (на стенке, в тигле) представлены в табл. 1.

Характеризация образцов проводилась следующими методами: 1) растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе РЕММА-101А, оснащенный микрорентгеноспектральной приставкой для химического анализа; 2) рентгеновского дифракционного анализа (РДА) на установке ДРОН-2; 3) ИК спектроскопии на приборе UR-20. Измерялась плотность и твердость некоторых образцов. Расчет уравнения состояния и объемного модуля сжимаемости выполнялся методом

полностью линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) по программе WIEN97.

3. Результаты исследований методами РЭМ и РДА

РЭМ-изображения исходного *t*-BN и полученных образцов представлены на рис. 1, который показывает типичный размер кристаллов (до ~ 0.1 mm), выращенных из газовой фазы на стенках камеры и в тигле, а также образование микропористой структуры при разных флюидах (вода, азот).

Химический анализ образцов, осаждаемых в сверхкритической воде на стенках реактора показал, что содержание кислорода на их поверхности, выше, чем в объеме (полученном на изломе или шлифе). Это иллюстрирует образец № 4 (табл. 1), содержащий 7 at.% O_2 на поверхности и 1 at.% в объеме.

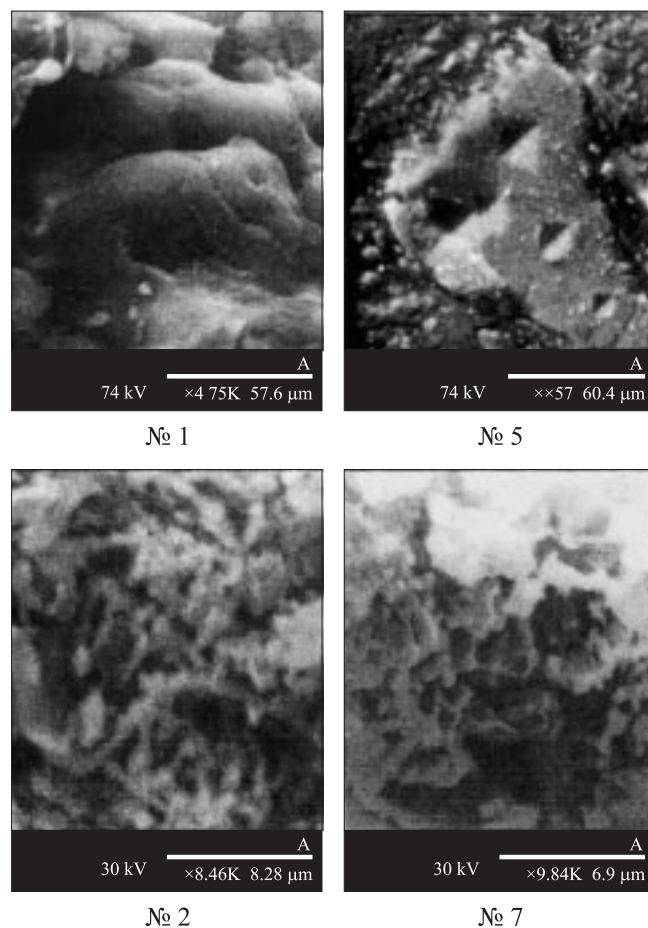


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры образцов: № 1 — исходный *t*-BN, масштабная линейка (L) = 57.6 μ m; № 2 — фаза X_1 в тигле, флюид — H_2O , увеличение 8460, $L = 8.28$ μ m; № 5 — шлиф монокристаллической частицы, полученной газовым переносом ($L = 60.4$ μ m); № 7 — фаза X_1 в тигле, флюид — N_2 , увеличение 9840, $L = 6.9$ μ m.

Таблица 1. Номера образцов и некоторые условия их получения

№ образца	Флюид	Химический состав, at.%	Вид образца и зона реактора
1	—	—	Исходный <i>t</i> -BN
2	H ₂ O	B — 49.5, N — 51.2	Порошок в тигле
3	H ₂ O	—	Монокристалл из порошка в тигле
4	H ₂ O	O ~ 7 (поверхность), O ~ 1 (объем). Основа — B + N	Осадок на стенке реактора
5	N ₂	B — 48.0, N — 37.6, C — 12.4 (от напыления для наблюдения в микроскопе)	Монокристалл из осадка на стенке реактора
6	H ₂ O	—	Порошок в тигле
7	N ₂	B — 52.08, N — 48.02	— " —

Таблица 2. Межплоскостные расстояния *d* (в нанометрах), полученные экспериментально (столбцы 8–10) и вычисленные теоретически для ГАФ-B₁₂N₁₂ (столбцы 6–7) в сравнении с литературными данными для *E*-фазы (столбцы 1–5)

[5,12]	[7]	[9]	[16]	[6]	ГАФ-B ₁₂ N ₁₂		№ 4	№ 7	№ 3
					(<i>hkl</i>)	<i>d</i>			
—	—	—	—	—	100	1.088	0.804	1.040	—
—	—	—	—	—	110	0.7691	0.725	—	—
0.628	—	0.640	0.6146	—	111	0.6280	0.603	0.598	0.602
—	—	—	—	—	200	0.5439	—	0.547	—
0.485	0.503	—	—	0.4854	210	0.4864	0.519	—	—
0.425	0.427	0.425	—	0.4330	211	0.4441	—	0.453	—
—	—	—	—	—	—	—	0.413	0.446	0.416
0.385	0.386	0.378	0.386	—	220	0.3846	0.395	0.414	—
0.354	0.356	—	—	—	300,	0.3626	0.351	0.352	—
—	—	—	—	—	221	—	—	—	—
0.336	—	0.335	0.3339	—	310	0.3440	0.333*	0.334*	0.344
0.322	—	—	—	—	311	0.3280	—	—	0.324
0.304	0.320	0.308	0.3189	—	222	0.3140	0.319	0.316	0.314
0.2983	—	—	0.2981	0.2973	320	0.3017	0.303	—	—
0.2784	0.297	—	—	—	321	0.2907	0.291	0.293	0.288
—	—	—	0.2779	—	—	—	—	0.282	—
0.2686	0.264	0.270	0.2689	—	400	0.2719	0.272	—	—
—	—	—	—	—	410,	0.2638	0.259	0.264	—
—	—	—	—	—	322	—	—	—	—
0.2567	—	—	0.257	0.2536	411,	0.2564	0.254	—	—
—	—	—	—	—	330	—	—	—	—
—	0.248	0.252	—	—	331	0.2495	—	0.249	0.248
0.2430	0.241	0.241	0.2428	—	420	0.2432	—	—	—
0.2298	—	0.228	—	—	421	0.2374	0.229	—	—
0.2201	0.221	—	0.2239	—	422	0.2220	0.224	0.223	0.226
—	—	—	0.2167	—	430,	0.2175	—	0.214*	—
—	—	—	—	—	500	—	—	—	—
0.2076	0.204	—	—	—	333,	0.2093	0.208	0.210,	—
—	—	—	—	—	511	—	—	0.205*	—
—	—	—	0.2082	—	432,	0.2020	0.202	0.201	0.202
—	—	—	—	—	520	—	—	—	—
—	—	—	—	—	521	0.1986	0.1961	—	—
0.1955	0.199	—	—	—	440	0.1923	0.1933	—	—
0.1901	—	—	—	—	522,	0.1893	—	0.1845	—
—	—	—	—	—	441	—	—	—	—
—	—	—	0.1819	—	600	0.1813	—	—	0.1815
0.1769	—	—	—	—	532	0.1764	0.1752	—	—
0.1696	0.168	—	—	0.1716	620	0.1720	0.1685	—	—
—	—	—	0.1666	—	533	0.1659	—	0.165*	—
—	—	—	0.1593	0.1618	444	0.1570	0.1590	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0.125*	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0.117*	—

* линии гексагонального *h*-BN.

В табл. 2 представлены результаты РДА как по литературным, так и по нашим данным, а на рис. 2 — полученные дифрактограммы.

Образцы № 6 и 7, рентгенограммы которых представлены на рис. 2, получены путем частичной перекристаллизации *t*-BN в новую BN-фазу непосредственно в тигле, а образец № 4 — путем флюидного переноса и осаждения в более холодной зоне реактора.

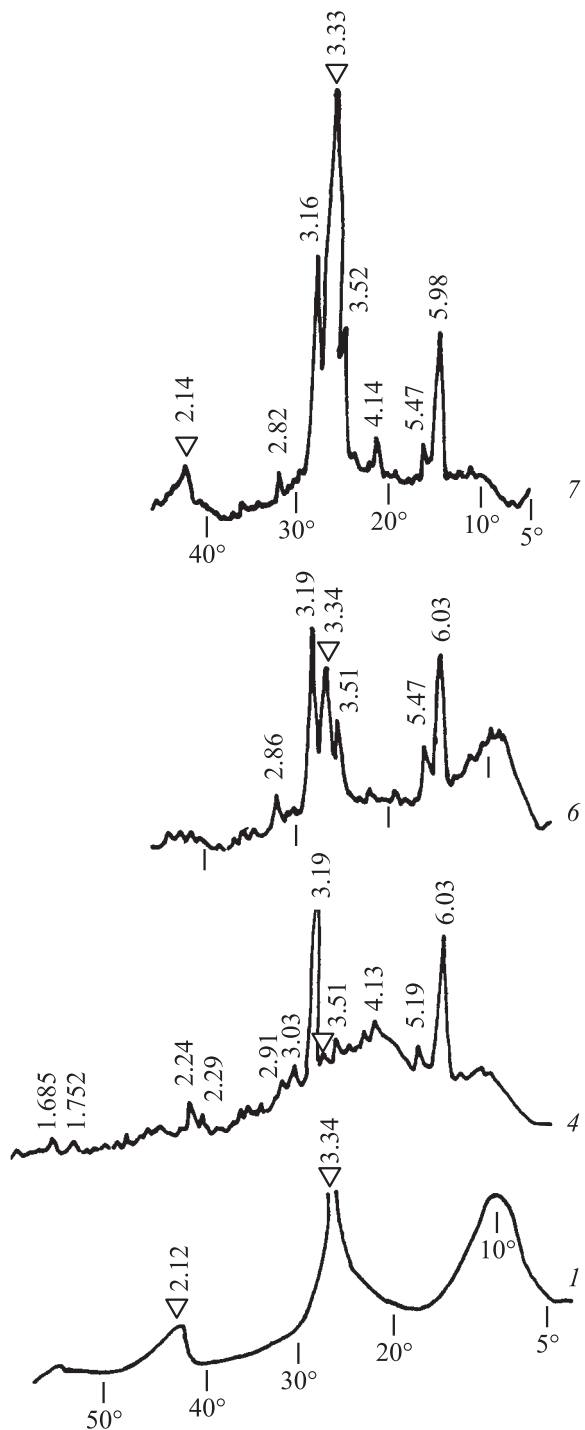


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha$) образцов № 1, 4, 6 и 7. Треугольником указаны линии гексагонального *h*-BN.

Анализ рентгенограмм образцов № 4, 6 и 7 показывает появление новых пиков (двух основных $d = 0.603$ и 0.318 nm и трех менее интенсивных $d = 0.413$, 0.303 и 0.224 nm), которых нет ни в исходной *t*-BN (образец № 1), ни в *h*-BN, ни в *r*-BN, ни в *w*-BN, ни в *c*-BN. Следовательно, они принадлежат новой неизвестной BN-фазе, которую условно назовем фазой X_1 . В различной степени она образуется при использовании разных шихт, флюидов, температур и давлений. Заметим, что изменение вида флюидообразующего газа (N_2 , H_2O , а также Ar, He) влекло за собой только количественные изменения в характере кристаллизации X_1 -фазы, однако качественно картина изменялась незначительно. Следовательно, образование новой фазы слабо зависит от вида флюида, хотя по своей природе одни из них являются инертными (He, Ar), другие — малоактивными (N_2), а третьи — химически активными (H_2O) в условиях данных экспериментов.

Наиболее чистыми по фазе X_1 являются образцы № 4 и 3 (табл. 2) с двумя характерными интенсивными пиками $d = 0.603$ и 0.319 nm, соответствующими плоскостям $\{111\}$ и $\{222\}$.

Сравнение характерных линий фазы X_1 в образце № 4 ($d = 0.603$, 0.395 , 0.319 , 0.272 , 0.224 , 0.208 и 0.1933 nm) с данными по *E*-фазе других авторов (табл. 2) показывает, что с точностью 4, 3, 1, 1, 2, 0, 2 и 1% соответственно, они совпадают с данными Бацанова для *E*-фазы, хотя меньше по интенсивности. Некоторые линии совпадают и с данными группы Ольжины и с данными других авторов. Следовательно, наиболее вероятно, что полученная фаза X_1 является *E*-фазой.

4. Расшифровка структуры

Структура *E*-фазы пока не была установлена, поэтому мы попытались расшифровать структуры фазы X_1 и *E*-фазы.

Предварительно можно заключить, что элементарная ячейка их решетки включает большое количество атомов, учитывая ее относительно большой параметр $A > 1$ nm. Химический анализ наших образцов показывает, что в ее состав входят только атомы B и N, хотя в некоторых образцах присутствуют примеси кислорода, но не более 2–3 at.%. Поэтому элементарная ячейка новой фазы должна состоять из относительно большого количества атомов бора и азота.

Для расшифровки структуры использована следующая методика. В качестве потенциально возможных структур-кандидатов рассматривались различные гипотетические кристаллические решетки (простая кубическая, гранецентрированная, объемноцентрированная, гексагональная, вюртцита и сфалерита), построенные из молекул фулборенов $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ и $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$, названные нами ранее фулборенитами [2]. Заметим, что кластеры C_{24} и $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ обнаружены впоследствии экспериментально в работах Такео Оку и др. [4,19] со ссылками

на наши теоретические модели. А если существуют сами кластеры, то должны существовать и решетки из них. Варьируя длины связей a_{BN} , мы рассчитывали параметры решеток, теоретическую плотность, а также межплоскостные расстояния, дифракционные углы и теоретические дифрактограммы по программе PowerCell и сравнивали их с экспериментальными. Их максимальное совпадение служило критерием выбора структуры. Ранее таким методом было установлено, что структура так называемого „кубического графита“ — это простой кубический фуллерит ПКФ- C_{24} [20].

При рассмотрении структур-кандидатов обнаружено, что максимально близкое совпадение с экспериментом дает решетка типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$. Мы назвали ее гипералмазным фулборенитом $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$, так как эта решетка построена из характерных для алмаза тетраэдров, как атомных, так и молекулярных, при этом все a_{BN} -связи в ней являются sp^3 -гибридизованными. Изменение длин этих связей в пределах от $a_{\text{BN}} = 0.1446$ (h -BN) до 0.1565 nm (c -BN) приводит к изменению периода решетки $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ от $A = 1.1517$ до 1.2467 nm и плотности в пределах $\rho = 2.590$ – 2.042 g/cm³. При $a_{\text{BN}} = 0.145$ nm расчетный параметр решетки и плотность ($A = 1.152$ nm, $\rho = 2.59$ g/cm³) хорошо соответствуют экспериментальным значениям Бацанова [12] ($A = 1.114$ nm, $\rho = 2.5$ – 2.6 g/cm³). Экспериментально измеренная плотность несколько выше ($\rho = 2.5$ – 2.8 g/cm³), что объясняется присутствием в реальных образцах и других, более плотных фаз.

Для структуры гипералмаза $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ с периодом решетки $A = 1.0877$ nm по индексам плоскостей выполнен расчет межплоскостных расстояний (табл. 2). Большинство расчетных линий хорошо коррелирует с экспериментальными данными как для X_1 , так и для E -фазы. И хотя мы не рассчитывали среднеквадратического R -фактора, среднее отклонение теоретических межплоскостных расстояний от экспериментальных составляет 1–2%.

Таким образом, можно сделать вывод, что структура решетки $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ соответствует как E -фазе, так и фазе X_1 .

Элементарная ячейка $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ показана на рис. 3.

Заметим, что авторы [12] не принимали во внимание пористость полученной ими E -фазы, поэтому наличие кислорода вводило в заблуждение при расшифровке ее структуры. Был сделан ошибочный вывод о том, что кислород в E -фазе присутствует в виде твердого раствора $\text{BN}_{1-x}\text{O}_x$. В предложенной нами нанопористой структуре $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ кислород не является обязательным элементом, но если и присутствует, то в межмолекулярных порах. Их объем достаточен для внедрения различной большой концентрации кислорода, чем естественно и объясняется химическая формула $\text{BN}_{1-x}\text{O}_x$ и стехиометрия E -фазы.

Предложенная нами идентификация новой фазы однако не однозначна, так как ее линии можно отнести

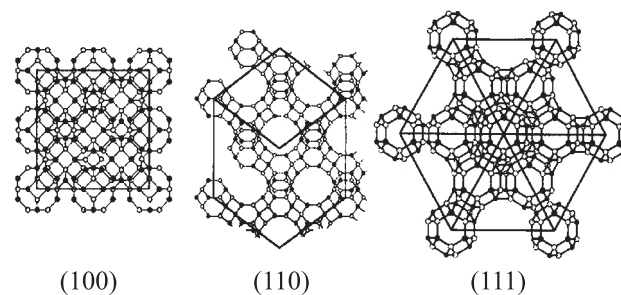


Рис. 3. Элементарная ячейка гипералмазного фулборенита $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ в проекции на плоскости (100), (110) и (111). Эта решетка типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, ковалентно связанные гексагональными гранями. Все связи между чередующимися B–N атомами — sp^3 -гибридизованные.

и к другим фазам. Действительно, на дифрактограмме образца № 7 (рис. 2) имеется ряд линий, которые можно отнести к фазе α -тетрагидрат-пентаборат аммония (ТПА) $\text{NH}_4(\text{B}_5\text{O}_6)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и борной кислоты $\text{B}(\text{OH})_3$. Возникает вопрос, какая из этих структур, ТПА или ГАФ , является истинной структурой новой фазы X_1 . Можно исключить ТПА по трем причинам: 1) ТПА содержит большое количество воды, которой в образце № 7 быть не могло, так как флюидом был азот (табл. 1); 2) ТПА и борная кислота при нагреве до 200 – 300°C разлагаются, а фаза X_1 — нет, сохраняя стабильность при повторном тестовом нагреве до температуры 700°C ; 3) твердость борной кислоты и ТПА (1 – 2.5 по шкале Мооса, 3 – 80 kg/mm² или 0.03 – 0.8 GPa соответственно) относительно мала, во всяком случае ниже, чем у наших образцов (1 – 4 GPa). Кроме того, стопроцентная по интенсивности линия фазы X_1 ($d = 0.314$ – 0.319 nm) не согласуется по интенсивности с близкими линиями ТПА ($d = 0.326$ и 0.313 nm), которые, по справочным данным [21], имеют интенсивность 18 и 2% соответственно. Следовательно, фаза X_1 не может быть ни ТПА, ни борной кислотой. Совпадение же некоторых линий фазы X_1 и ТПА следует признать случайным, что не удивительно, учитывая сложность решеток ТПА и ГАФ , а также наличие некоторых близких структурных мотивов. Тем не менее для надежного обоснования предложенной структуры необходимы дополнительные тщательные рентгеноструктурные, электронно-микроскопические и спектральные исследования образцов разных авторов.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что, вероятнее всего, структура новой фазы X_1 совпадает со структурой E -фазы и является гипералмазным фулборенитом $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$. Заметим, что именно такую структуру (рис. 3) имеет фожазит — один из типов цеолитов. Таким образом, $\text{ГАФ-B}_{12}\text{N}_{12}$ — новый, неизвестный ранее нанопористый цеолит типа фожазита (fajazite) из нитрида бора.

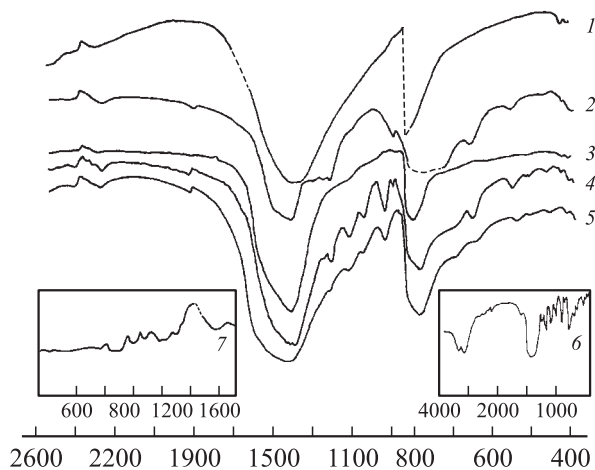


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов (ось абсцисс — cm^{-1} , ось ординат — интенсивность в относительных единицах): 1 — серийный *h*-BN, 2 — № 2, 3 — № 1, 4 — № 6, 5 — № 7, 6 — согласно Вангу [16], 7 — согласно Бацанову [5] (рисунок для сравнения с кривыми 1–6 следует повернуть на 180°). Штрихом показаны переходы при резком изменении интенсивности при записи спектров.

5. ИК-спектры

ИК-спектры поглощения были сняты в области $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ с порошковых образцов, запрессованных в таблетки KBr. Сравнение ИК-спектров (рис. 4) образца № 1 исходного *t*-BN (кривая 3) и полученного № 6 (кривая 4) показывает следующее. Кроме полос, характеризующих собственные колебания остаточного *t*-BN, появляются дополнительные полосы 465, 515, 550, 655, 700, 890, 935, 1035, 1110, 1205, 1250 (плечо), 1880 и 2350 cm^{-1} .

На ИК-спектре образца № 2, полученного при термобарической обработке *h*-BN, кроме полос исходного *h*-BN (кривая 1) наблюдаются дополнительные слабо-выраженные полосы 425, 555, 655, 1210, 1245, 1295 и 2275 (кривая 2).

Образцы № 2 и 6 получены в близких условиях, но образец № 2 получен из серийного *h*-BN, который химически менее активен, чем *t*-BN. Поэтому на ИК-спектре образца № 2 (рис. 4) полосы, характеризующие новую фазу, менее выражены, чем в образце № 6. Сравнительный рентгенофазовый анализ образцов № 2 и 6 показывает, что рентгенограмма образца № 2 содержит меньшее количество (две) линий фазы X_1 и меньшей интенсивности, чем в образце № 6, полученном из *t*-BN.

Полученные ИК-спектры фазы X_1 близки к спектру *E*-фазы ($450, 550, 700, 800, 940, 1030, 1110, 1200, 1260, 1400$ и 1650 cm^{-1}) [5] (кривая 7 на вставке) и спектру нанокристаллического BN ($649, 699, 783, 927, 1026, 1104, 1195, 1252, 2260, 3217$ и 3376 cm^{-1}) [5] (кривая 6 на вставке). Однако имеется некоторое различие в значениях частот колебаний.

Можно заключить, что из приведенных выше полос новую X_1 -фазу могут с высокой достоверностью характеризовать только семь полос, а именно 425–465, 550–555, 883–890, 927–940, 1250–1260, 2260–2350 и $3217\text{--}3255\text{ cm}^{-1}$, поскольку остальные относятся к другим известным формам BN.

Две линии 927 (960 cm^{-1}) и 1250 cm^{-1} являются наиболее характерными для *E*-фазы [5,16]. Они наблюдаются и в наших образцах (935 и 1250 cm^{-1} вместе с линиями *h*-BN).

6. Твердость, объемный модуль и плотность состояний

На микрофотографии (рис. 1) представлен шлиф образца № 5, полученного путем газового переноса, на котором видны отпечатки замеров микротвердости. Значение твердости возрастает ($1.44 \rightarrow 2.22 \rightarrow 2.35\text{ GPa}$) по мере роста. Для нескольких зерен образца № 5 средняя микротвердость колебалась в пределах 1–4 GPa, что на порядок выше, чем для горячепрессованного *h*-BN (0.23 GPa) и пиролитического *h*-BN (0.40 GPa).

Объемный модуль является физически более адекватной характеристикой прочности кристалла чем твердость, так как он зависит только от силы межатомной связи кристалла и является предельным значением твердости, зависящей от способа измерения и морфологии образца. Объемный модуль алмаза $B = 442\text{--}580\text{ GPa}$ значительно выше его твердости $H \sim 100\text{ GPa}$. На рис. 5 представлено рассчитанное из первых принципов уравнение состояния ГАФ- $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, аппроксимация которого уравнением Мурнагана дает значение расчетного объемного модуля $B = 658\text{ GPa}$ [22], которое выше, чем у алмаза.

Однако экспериментально измеренная твердость оказалась на два порядка ниже, что объясняется малым размером зерен фазы X_1 , пористостью и негомогенностью

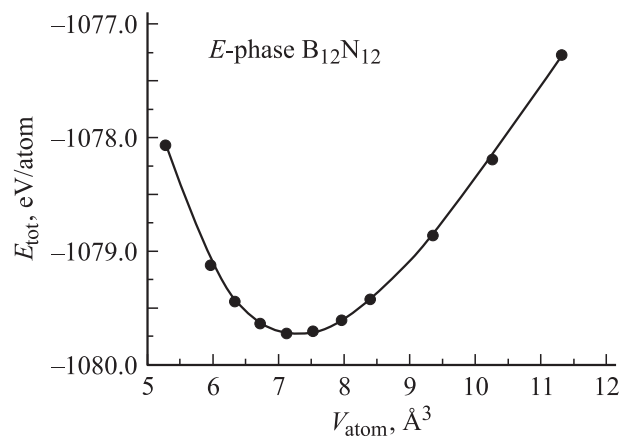


Рис. 5. Зависимость полной энергии E_{tot} от атомного объема на атом V_{atom} , показывающая величину равновесного объема и высокую крутизну, определяющую значение объемного модуля $B_0 = 658\text{ GPa}$ [22].

полученных образцов, содержащих лишь небольшую долю новой фазы в смеси с другими.

Кроме того, рассчитаны следующие характеристики ГАФ– $B_{12}N_{12}$: равновесный параметр решетки $A = 1.1191$ nm, длина $B-N$ -связей $a_{BN} = 0.1405$ nm, число атомов в элементарной ячейке $Z = 192$, плотность $\rho = 2.823$ g/cm³, ширина запрещенной зоны $\Delta E_g = 3.05$ eV [22].

7. Заключение и выводы

Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что в образцах турбостратного нитрида бора, обработанного в реакторе сверхкритическим флюидом (вода, аргон, гелий, азот) при температуре до 750°C и давлении до 0.2 GPa, образуется новая фаза X_1 . Наличие новой фазы подтверждают спектры инфракрасного поглощения. Оказалось, что одна из ряда потенциально возможных структур дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений параметра решетки ($A = 1.152$ и 1.114 nm соответственно), плотности ($\rho = 2.59$ и $2.5-2.6$ g/cm³), а также рентгеновских дифрактограмм и ИК-спектров. Указанные факты послужили основанием для вывода о том, что ее структура представляет собой решетку типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы фулборена $B_{12}N_{12}$. Эта решетка предсказана нами ранее и названа гипералмазным фулборенитом ГАФ– $B_{12}N_{12}$.

Сравнение дифрактограмм и инфракрасных спектров фазы X_1 с литературными данными показывает, что они хорошо совпадают с данными для E -фазы. Таким образом, мы, по-видимому, получили E -фазу флюидным методом и предварительно установили ее структуру — это ГАФ– $B_{12}N_{12}$. В ней содержатся нанопоры, как у цеолитов со структурой фожазита.

Полученный фулборенит ГАФ– $B_{12}N_{12}$ может стать новым, пористым, легким, твердым, пьезоэлектрическим, диэлектрическим или полупроводниковым цеолитоподобным материалом типа фожазита на основе нитрида бора.

Авторы выражают благодарность В.А. Куцу, В.И. Ляшенко, В.Г. Гурину, А.П. Архипову, Ю.В. Нестеренко, В.Л. Бекеневу за помощь в работе.

Список литературы

- [1] R.T. Paine, C.K. Narula. Chem. Rev. **90**, 73 (1990).
- [2] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.V. Sheichenko. J. Solid State Chem. **154**, 214 (2000).
- [3] В.В. Покропивный. Наноструктурное материаловедение (Киев) **1**, 39 (2005).
- [4] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, I. Narita. Int. J. Inogr. Mat. **3**, 597 (2001).
- [5] С.С. Бацанов, Г.Е. Блохин, А.А. Дерibas. ЖСХ **6**, 227 (1965).
- [6] T. Akashi, A. Sawaoka, S. Saito, M. Araki. Japan J. Appl. Phys. **15**, 891 (1976).
- [7] A. Rusek, M. Sokolovski, A. Sokolovska. J. Mater. Sci. **16**, 2021 (1981).
- [8] С.С. Бацанов. ЖНХ **28**, 2723 (1983).
- [9] Д.В. Федосеев, И.Г. Варшавская, А.В. Лаврентьев. Докл. АН СССР **270**, 918 (1983).
- [10] T. Akashi, H.R. Pak, A.B. Sawaoka. J. Mater. Sci. **21**, 4060 (1986).
- [11] A. Sokolovska, A. Olszyna. Diamond and Related Mater. **1**, 334 (1992).
- [12] S.S. Batsanov, L.J. Kopaneva, E.V. Lazareva. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **18**, 352 (1993).
- [13] K. Zdunek, A. Sokolovska, A. Elkasch. Diamond and Related Mater. **4**, 381 (1995).
- [14] A. Olszyna, J. Konwerska-Hrabowska, M. Lisicki. Diamond and Related Mater. **6**, 617 (1997).
- [15] С.С. Бацанов. Физика горения и взрыва **34**, 117 (1998).
- [16] J.B. Wang, X.L. Zhong, C.Y. Zhang, B.Q. Huang, G.W. Yang. J. Mater. Res. **18**, 2774 (2003).
- [17] А.С. Смоляр, Ю.И. Созин, В.А. Бархоленко, С.Н. Малогтан, В.А. Куц, В.Г. Гурин, А.П. Архипов, А.Ю. Герасимов, Н.А. Развадовский, А.Н. Титенко. Сверхтвердые материалы **2**, 79 (2002).
- [18] P.W. Wheelock, B.C. Cook, J.L. Haringa, A.M. Russell. J. Mat. Sci. **39**, 343 (2004).
- [19] T. Oku, A. Nichiwaki, I. Narita, M. Gong. Chem. Phys. Lett. **380**, 620 (2003).
- [20] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. ФТТ **46**, 380 (2004).
- [21] В.В. Кондратьева. Рентгенометрический определитель боратов. Недра, Л. (1969). 248 с.
- [22] В.В. Покропивный, В.Л. Бекенев. ФТП **40**, 656 (2006).