

## СРОЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.66

## E-ФАЗА НИТРИДА БОРА — ЭТО ФУЛЛЕРЕН

С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, 141570 Менделеево

Совокупность структурных и физико-химических характеристик *E*-фазы нитрида бора, синтезированной более 30 лет назад методом взрыва, свидетельствует о том, что она является пространственно-полимеризованной формой фуллерена.

Наличие у кристаллического нитрида бора (BN) графитной и алмазной модификаций дает основание для получения такой фазы, как фуллерен. Выполненные в последние годы работы привели к синтезу луковичных [1] и трубчатых [2] структур, однако самого BN-фуллера до сих пор получить не удалось. В качестве причины обычно приводят химический аргумент: для формирования фуллера необходимо сочетание пяти- и шестиугольников, а для BN это означает образование связей В—В и N—N, которые энергетически менее выгодны, чем В—N [2, 3].

Эту трудность, однако, можно преодолеть введением в состав нитрида бора некоторого количества кислорода. В самом деле, образование твердого раствора типа  $\text{BO}_x\text{N}_{1-x}$  возможно только за счет образования связей В—В (чтобы компенсировать разницу валентностей азота и кислорода). Учитывая соотношение пяти- и шестиугольников в фуллере (12 : 20, содержащих соответственно 20 и 40 атомов) и необходимость замены хотя бы одного атома азота атомом кислорода в каждом пятиугольнике, легко вычислить величину  $x$ : она равна отношению 4/30, т. е. 13,3%.

В работе [4] было обнаружено фазовое превращение  $\text{C}_{60}$  из кубической в ромбическую решетку под действием негидростатического давления 13 ГПа и температуры 820 К. Результаты работы [4] свидетельствуют о близости характеристик данной фазы высокого давления параметрам ячейки *E*-фазы BN, синтезированной в нашей лаборатории в 1964 г. методом ударного сжатия. Так, параметры ромбической ячейки объемно-полимеризованного фуллера колеблются от пробы к пробе в пределах  $a = 11,16 \div 11,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,17 \div 9,05 \text{ \AA}$  и  $c = 7,58 \div 7,68 \text{ \AA}$  [4], тогда как параметры ромбической ячейки *E*-фазы составляет  $a = 11,136 \text{ \AA}$ ,

$b = 8,058 \text{ \AA}$  и  $c = 7,400 \text{ \AA}$  [5].

Напомним, что *E*-фаза образуется при ударном сжатии турбостратного BN [6], тогда как прокаленный при  $T \geq 2270 \text{ K}$  образец гексагонального BN, имеющий хорошую кристалличность, при таком же взрывном воздействии легко превращается в вюрцитную фазу [7]. Это весьма важно, поскольку все методы получения углеродных фуллеренов, как и трубчатых и луковичных форм BN, основаны на использовании турбостратных или аморфных материалов либо на применении таких физических методов (облучение, электроразряды), которые обильно насыщают исходный кристаллический образец дефектами и дислокациями. Необходимость в этом очевидна: диаметры «труб» и «луковиц» составляют несколько десятков ангстрем, т. е. соответствуют размерам доменов в турбостратном BN.

После публикации [6] появился ряд работ, в которых *E*-фаза получена разными импульсными методами. Так, в [8] авторы получили *E*-фазу при многократном ударном нагружении гексагональной модификации BN, а в [9] авторы получили ту же фазу при однократном взрывном воздействии на плотные модификации BN. Очевидно, что в первом эксперименте после первого подрыва материал стал дефектным и последующие ударные воздействия применялись к образцу, имеющему реальную структуру, близкую к турбостратному состоянию. Во втором опыте благодаря действию температурного фактора произошел отжиг вюрцитной или сфалеритной фазы до менее плотного структурного состояния.

Авторы работ [10–12] получили *E*-фазу BN при электроразряде бора в среде азота, причем эта фаза образовывалась только в определенном интервале значений электрического импульса, а его увеличение приводило к фор-

мированию алмазной фазы BN.

Наконец, в [13] *E*-фаза была получена при лазерном воздействии на графитную фазу BN, причем увеличение времени или интенсивности облучения приводило к образованию вюрцитной модификации нитрида бора.

Таким образом, методы получения *E*-фазы BN, по существу, тождественны тем, которые приводили к синтезу углеродных фуллеренов. Рассмотрим, какие свойства *E*-фазы могут подтвердить высказанное предположение о ее фуллереновом строении.

Измеренная в работах [5, 6] плотность *E*-фазы, равная  $2,56 \div 2,60$  г/см<sup>3</sup>, соответствует наличию в объеме элементарной ромбической ячейки ( $664 \text{ \AA}^3$ ) 42 формульных единиц BN, т. е. 84 атомов. Если учесть, что в исходной кубической решетке фуллерена содержится 2 молекулы по 60 атомов на элементарную ячейку, а трехмерная полимеризация при высоком давлении [4] должна сопровождаться уменьшением размера шаров и возникновением ковалентных связей между ними, то полученный результат означает наличие в элементарной ячейке объемно-полимеризованного BN-фуллерена двух типов шаров: по 60 и 24 атомов.

В полном соответствии со свойствами углеродного аналога [4] полоса поглощения валентного колебания в ИК-спектре *E*-фазы BN имеет синглетный характер [6]. Наконец, в состав кристаллических зерен *E*-фазы входит 12,7% (атомных) кислорода [5], что позволяет без энергетических потерь формироваться фуллереновым шарам из кусочков слоистой структуры графитной модификации нитрида бора. Заметим, что в нанотрубках из BN атомное отношение B : N = 1,14 : 1 [2], так что вполне вероятно присутствие кислорода и в данном случае. Наличие кислорода в составе *E*-фазы объясняет, кстати, и низкое значение ее показателя преломления.

Откуда берется кислород, необходимый для кристаллизации *E*-фазы? Классическими методами синтеза турбостратного BN является реакция взаимодействия  $\text{B}_2\text{O}_3$  с  $\text{NH}_3$  или  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , поэтому в продукте реакции всегда содержится несколько процентов кислорода [14]. Он переходит и в вюрцитную форму при ударном фазовом превращении [5]. Поскольку *E*-фаза образуется в небольшой концентрации, она может аккумулировать кислород из основной массы вещества и тем самым на порядок увеличить содержание кислорода. Вполне ве-

роятно, что изменение условий взрывного эксперимента или локального изменения состава обжимаемого образца может привести и к изменению параметров ячейки сформировавшихся кристаллов. Так, в единственном сохранившемся после взрывного воздействия монокристалле *E*-фазы, изученном методом Лауэ, были получены следующие значения параметров ромбической ячейки:  $a = 18,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,1 \text{ \AA}$  и  $c = 7,2 \text{ \AA}$  [см. 15].

Подводя итоги сказанному, можно заключить, что ударно-синтезированная более 30 лет назад *E*-фаза нитрида бора является объемно-полимеризованной формой фуллерена, стабилизированного включением в его состав атомов кислорода. Однако однозначно подтвердить это заключение может только полный структурный анализ данной фазы, который предполагается осуществить в ближайшее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Banhart F., Zwanger M., Muhr H.-J. The formulation of curled concentric-shell clusters in boron nitride under electron irradiation // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 231, N 1. P. 98-104.
2. Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K., et al. Boron nitride nanotubes // Science. 1995. V. 269, N 5226. P. 966-967.
3. Loiseau A., Willaime F., Demoncey N., et al. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76, N 25. P. 4737-4740.
4. Blank V. D., Buga S. G., Serebryanaya N. R., et al. Phase transformations in solid  $\text{C}_{60}$  at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerites // Phys. Lett. 1996. V. A220, N 1-3. P. 149-157.
5. Batsanov S. S., Kopaneva L. I., Lazareva E. V., et al. On the nature of boron nitride *E*-phase // Propell. Explos. Pyrotechn. 1993. Bd 18. S. 352-355.
6. Бацанов С. С., Блохина Г. Е., Дерibas А. А. Действие взрыва на вещество. Структурные изменения нитрида бора // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6, № 2. С. 227-232.
7. Бацанов С. С., Бацанова Л. Р., Доронин Г. С. и др. Действие взрыва на вещество. Образование плотных форм нитрида бора // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9, № 6. С. 1024-1028.
8. Akashi T., Sawaoka A., Saito S., Araki M. Structural changes of boron nitride caused by

- multiple shock-compression // Jap. J. Appl. Phys. 1976. V. 15, N 5. P. 891-892.
9. Akashi T., Pak H.-R., Sawaoka A. B. Structural changes of wurtzite-type and zinblende-type boron nitride by shock treatments // J. Mater. Sci. 1986. V. 21, N 11. P. 4060-4066.
  10. Sokolowski M. Deposition of wurtzite type boron nitride layers by reactive pulse plasma crystallization // J. Cryst. Growth. 1979. V. 46, N 1. P. 136-138.
  11. Rusek A., Sokolowski M., Sokolowska A. Formation of E-phase BN layers and shock-wave compressed BN on boron as a result of boron reactive electroerosion // J. Mater. Sci. 1981. V. 16, N 7. P. 2021-2023.
  12. Sokolowska A., Wronikowski M. The phase diagram of boron nitride // J. Cryst. Growth. 1986. V. 76, N 2. P. 511-513.
  13. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В. и др. Фазовые превращения твердых частиц малого размера при лазерном нагреве // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 4. С. 918-921.
  14. O'Connor T. Synthesis of boron nitride // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84, N 9. P. 1753-1754.
  15. Бацанов С. С. О фазовых превращениях и синтезе неорганических веществ при ударном сжатии // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28, № 11. С. 2723-2731.

*Поступила в редакцию 27/IX 1997 г.*

---