

Получение, структура, свойства

УДК 544.34:539.89

А. А. Куракевич (г. Киев)

Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В—С—N—O: от алмаза до последних результатов (обзор)

Описаны основные известные и гипотетические одинарные (одноэлементные) и двойные (двухэлементные) фазы системы В—С—N—O как сверхтвердые со структурами алмаза и бора, так и прекурсоры для их синтеза. Уделено внимание их структуре, основным механическим свойствам, а также комплексу методов для распознавания и характеристики. Для некоторых недавно описанных в литературе фаз указаны условия их синтеза при высоких давлениях и температурах.

Ключевые слова: система В—С—N—O, алмаз, бор, сверхтвердые материалы, фазовые превращения, высокие давления, высокие температуры.

Введение. Сверхтвердые материалы широко применяют в промышленности для производства разнообразных инструментов, а также для абразивных покрытий [1—5]. Наиболее твердый из них, алмаз, используют в современной науке и технологии благодаря его уникальным свойствам [6]. Помимо высокой твердости (до 170 ГПа по Виккерсу для некоторых граней монокристалла [7]) для алмаза характерны высокая теплопроводность [8], широкая запрещенная зона [9], высокая подвижность электронов и дырок [10]. В то же время, алмаз легко окисляется при относительно невысоких температурах [11] и легко реагирует с металлами группы железа [12]. Растущая потребность в сверхтвердых алмазоподобных однофазных материалах для высокотемпературной электроники [13], электрохимии [14], а также для обработки твердых сплавов и керамик [15] стимулировала поиск новых сверхтвердых фаз с большей термической и химической стабильностью, чем у алмаза.

Синтез искусственных алмазов при высоких давлениях в Швеции в 1953 г. [16] и в США в 1954 г. [17], реализованный благодаря развитию новых аппаратов и методик, стал реальным прорывом в области синтеза искусственных сверхтвердых материалов, показал возможность применения техники высокого давления в промышленности и стимулировал рост интереса к данной области. Через четыре года после первого признанного синтеза искусствен-

ного алмаза был получен при высоких давлениях кубический нитрид бора cBN и признан второй сверхтвердой фазой [18]. И по сей день техника высоких давлений широко используется и является основной для синтеза новых сверхтвердых фаз и композитов с твердостью сравнимой с алмазом.

За последнее десятилетие был синтезирован ряд новых сверхтвердых фаз в основном благодаря развитию техники высоких давлений, позволяющей достичь давления до 25 ГПа на образцах макроскопических размеров. Среди этих новых материалов особое место занимают соединения четверной системы $B-C-N-O$. Все известные синтезы сверхтвердых материалов со структурой алмаза были реализованы благодаря развитию методов получения графитоподобных фаз систем $B-C-N$, $B-C$ и $C-N$. Бадзян и др. [19] были первыми, кто синтезировал карбонитриды бора с графитоподобной структурой с помощью метода термохимического осаждения из газовой фазы (CVD). Позднее CVD синтез фаз с графитоподобной структурой, таких как карбонитриды бора [20], фазы $C-N$ системы [21] и борированные графиты [22, 23], стал основным методом получения графитоподобных прекурсоров системы $B-C-N$. Этот метод был также предложен для синтеза некоторых фаз $B-C-N$ с алмазоподобной структурой. Однако алмазоподобные фазы, синтезированные по данной методике, содержат множество структурных дефектов и имеют низкие технологические характеристики по сравнению с фазами, полученными при высоких давлениях. Другие методики, такие как твердофазное химическое взаимодействие при высоких и низких давлениях, также позволяют получить некоторые фазы систем $B-C-N$ и $C-N$ со структурой графита [24, 25].

Вслед за синтезом сверхтвердых кубических карбонитридов бора cB_3N_2 [26—28], имеющих твердость сравнимую с алмазом и высокие технологические характеристики, совсем недавно была получена новая сверхтвердая индивидуальная фаза — кубический cBC_5 [29]. Эти синтезы показали перспективность использования техники высоких давлений и графитоподобных прекурсоров для данных целей, а также высокую эффективность методов контроля *in situ* для синтеза при высоких давлениях. Помимо индивидуальных фаз, из графитоподобных прекурсоров также были получены сверхтвердые композиты с экстремальной твердостью, заметно превышающей таковую поликристаллического алмаза [30, 31]. В литературе описан синтез и другой алмазоподобной фазы — dB_2O [32], а также кубического C_3N_4 [33], полученного из графитоподобного прекурсора. Однако результаты обеих работ не были подтверждены и вызывают ряд сомнений.

Фазами с алмазоподобной структурой не исчерпываются сверхтвердые фазы системы $B-C-N-O$. Бор является вторым по твердости элементом [34], имеющим наиболее удивительные физико-химические свойства среди других простых веществ [35]. Соединения на основе бора образуют большую группу твердых и тугоплавких фаз, например, B_6O , B_4C и недавно синтезированный субнитрид бора $B_{13}N_2$ [36] с необычными кристаллическими структурами и физическими, химическими и механическими свойствами благодаря сильным ковалентным связям с электронно-дефицитным характером [37, 38]. Перспективная комбинация таких характеристик как низкая плотность, высокая твердость, прочность, химическая и термическая стабильность позволяет сделать предположение о перспективности применения бора и соединений на его основе в технике [5, 39, 40].

Для характеристики новых и известных сверхтвердых фаз и их прекурсоров используют ряд методов, которые в комплексе позволяют установить

структурный тип, состав, а также распределение атомов в элементарных ячейках. Поскольку экспериментальные данные для новых фаз часто интерпретируются по аналогии с уже известными, в данном обзоре, наряду с фазами и их структурными и механическими свойствами, приведены основные характерные спектры (в основном порошковой рентгеновской дифракции (РД)¹, энергетических потерь электрона (EELS)² и комбинационного рассеяния (КР)³), широко используемые для подтверждения структуры и состава соответствующих фаз.

Четверная система В—С—N—О включает основные известные ковалентные алмазоподобные и бороподобные соединения, чьи структуры представляют собой трехмерные решетки, образованные короткими и сильными ковалентными связями, ответственными за высокую твердость. Множество еще не синтезированных твердых и сверхтвердых соединений предсказано для данной системы [41—45], что делает ее актуальным объектом научных исследований, особенно принимая во внимание недавние результаты по синтезу сверхтвердых cBC_5 [29], нанокомпозита cBN/wBN [31] и фазы высокого давления бора $\gamma\text{-B}_{28}$ [46]. В данном обзоре описаны основные известные и гипотетические одинарные (одноэлементные) и двойные (двухэлементные) фазы системы В—С—N—О как сверхтвердые со структурами алмаза и бора, так и прекурсоры для их синтеза при высоких давлениях и температурах.

Углеродные фазы. Атомы углерода могут образовывать три типа связей, соответствующих гибридизациям валентных орбиталей sp^3 , sp^2 и sp . Общепринято, за некоторым исключением, что каждое валентное состояние характеризует одну определенную аллотропную модификацию углерода. Атомы с гибридизацией sp^3 образуют трехмерную решетку алмаза, в которой все атомы имеют тетраэдрическое окружение. Известно множество политипов алмаза: кубический (3С или, собственно, алмаз, рис. 1, а), гексагональный (2Н или лонсдейлит), а также политипы 8Н, 12Н, 15R, 16Н, 20Н и 21R. Все политипы имеют схожие физические и химические свойства. Алмаз (3С) кристаллизуется в пространственной группе $Fd\text{-}3m$ (кубическая сингония, $a = 3,5669 \text{ \AA}$). Спектр рентгеновской дифракции алмаза имеет характеристические рефлекссы 111, 220, 311 и 400 (см. рис. 1, в). Единственная мода Γ'_{25} (1333 см^{-1}) активна в спектре комбинационного рассеяния, в то время как допирование алмаза другими элементами приводит к разупорядочению структуры и появлению других активных мод. Спектр EELS является характерным для углерода в тетраэдрическом окружении и широко используется для установления sp^3 -гибридизации атома углерода в других фазах (см. рис. 1, г) [47, 48]. Основные механические свойства алмаза представлены в табл. 1.

Помимо моно- и поликристаллического алмаза, в литературе описано существование спеченных образцов как наночастиц, так и наностержней алмаза, полученных прямым синтезом при высоких давлениях и температурах

¹ РД характеризует кристаллическую структуру, обычно позволяет установить положение атомов в решетке, хотя в случае фаз переменного состава тип атомов в той или иной кристаллографической позиции не удастся определить ввиду близости рассеивающих факторов элементов системы В—С—N—О.

² EELS позволяет установить состав фазы и гибридизацию атомов (как в однофазных, так и в многофазных системах).

³ КР характеризует пространственную и точечную группы, соответствующие структуре фазы, дает представление о динамике решетки и силе связей, часто позволяет установить структурный тип.

[49—51]. В то время как рентгеновская дифракция дает типичные спектры алмазоподобной структуры с уширенными рефлексами, спектры комбинационного рассеяния сильно отличаются от таковых образцов с большим размером зерна [50, 51]. Согласно [52], алмазоподобные кластеры, также как и множество других наночастиц, имеют структуры, которые не могут быть корректно описаны в рамках трехмерных пространственных групп классической кристаллографии. Несмотря на наличие множества теоретических работ в данной области [52, 53], описание структуры наночастиц по-прежнему остается открытым вопросом, что существенно усложняет интерпретацию колебательных спектров.

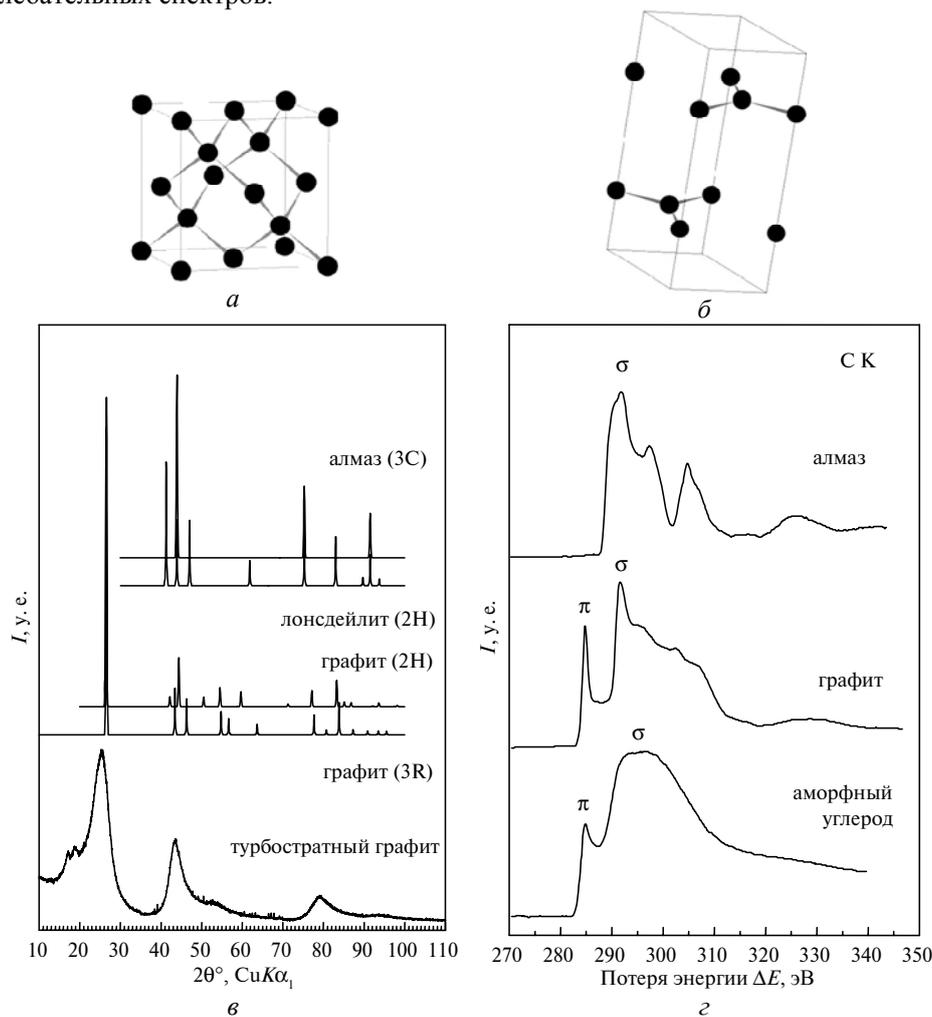


Рис. 1. Элементарные ячейки алмаза 3С (а) и графита 2Н (б); спектры рентгеновской дифракции алмаза, лонсдейлита, графита (в); спектры EELS атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -гибридизациями (г).

В то время как графит — важный прекурсор для синтеза алмаза, другие графитоподобные фазы являются многообещающими исходными материалами для синтеза новых сверхтвердых алмазоподобных фаз. Атомы углерода с гибридизацией sp^2 образуют двумерную решетку графитных слоев, которые формируют трехмерные структуры политипов графита, таких как гексагональный графит (2Н или, собственно, графит), ромбоэдрический графит (3R)

(см. рис. 1, б), а также другие политипы (6R, 10H и 12H). В литературе упоминается существование политипа 1H, которое не было подтверждено. Структуры графитов сильно анизотропны вследствие слабых Ван-дер-Ваальсовых сил, связывающих слои в направлении кристаллографической оси c , по сравнению с сильными связями в пределах графитового слоя. Гексагональный графит кристаллизуется в пространственной группе $P6_3/mmc$ (гексагональная сингония, $a = 2,4704 \text{ \AA}$, $c = 6,7244 \text{ \AA}$). В спектре РД графитоподобных структур имеется характерный рефлекс 002 (наряду с менее интенсивным 004), соответствующий межслоевому отражению (см. рис. 1, в), в то время как линии $hk0$ отвечают слоевым отражениям. Взаимному упорядочению графитоподобных слоев соответствуют линии hkl , наличие которых позволяет распознать графитоподобные политипы. В спектре РД турбостратных графитоподобных фаз (структура полностью разупорядочена в направлении оси c) рефлексы hkl отсутствуют, а видны лишь практически симметричные линии 001 и 002, также как и двумерные ассиметричные рефлексы 10 и 11 типичные для турбостратных решеток (см. рис. 1, в) [54]. Две моды неприводимого представления E_{2g} активны в спектре КР графита с идеальной структурой (42 и 1581 см^{-1}). Низкочастотная мода соответствует межслоевым колебаниям, в то время как высокочастотная происходит от внутрислоевых колебаний. Структурное разупорядочение часто приводит к появлению других мод в спектре, две линии наблюдаются только в случае высокоупорядоченных природных или пиролитических образцов. Характерный спектр EELS позволяет установить sp^2 -гибридизацию атомов углерода в графитоподобных фазах (см. рис. 1, з) [47, 48]. Основные свойства графита представлены в табл. 1.

Моноатомные слои графита могут образовывать нанотрубки и сферы (известные как фуллерены) [55]. Подобные материалы хорошо изучены [56—58] и рассматриваются в качестве многообещающих прекурсоров для синтеза как сверхтвердых спеченых алмазных наноматериалов [51], так и твердых полимеризованных фуллеренов [59, 60].

Таблица 1. Свойства основных фаз углерода

Свойства	Алмаз	Графит
Твердость HV , ГПа	115 [61]; 80—130 [62]	
Твердость HKN , ГПа	90 [63]; 63 [64]	
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	5 [61]	
Модуль сжимаемости B_0 , ГПа	446 [65]	23 [66]
Производная B_0 по давлению B_0'	4 [65]	8 [66]
Модуль Юнга, E (ГПа)	1141 [67]	
Плотность ρ , г·см ⁻³	3,516	2,245

Модификации бора. Изучать физико-химические свойства бора начали с момента его первого получения в 1808 г., но только в пятидесятых-шестидесятых годах прошлого столетия бор был уже достаточно изучен [68—73]. Однако многие вопросы остаются нерешенными по сей день. Прежде всего, очень сложной задачей является получение чистого бора из-за легкости вхождения примесей в его решетку, что зачастую ведет к сильным структурным изменениям. Но это только одна из причин, почему изучение структурной химии бора стоило серьезных усилий множеству ученых в течение многих десятилетий, увенчавшихся установлением структуры ромбоэд-

рического α -бора Декером и Каспером [71]. Несмотря на то, что структуры боридов с низким содержанием бора относительно просты, с повышением содержания бора они сильно усложняются [74], особенно в случае чистого элемента. В настоящее время известны четыре аллотропные модификации бора: ромбоэдрический α -B₁₂ [71], ромбоэдрический β -B₁₀₆ [72], тетрагональный T-B₁₉₂ [73] и ромбический γ -B₂₈ [46] (рис. 2, *a—z*). Фазовая диаграмма бора до 100 ГПа была недавно предложена Огановым и др. [46] (см. рис. 2, *д*).

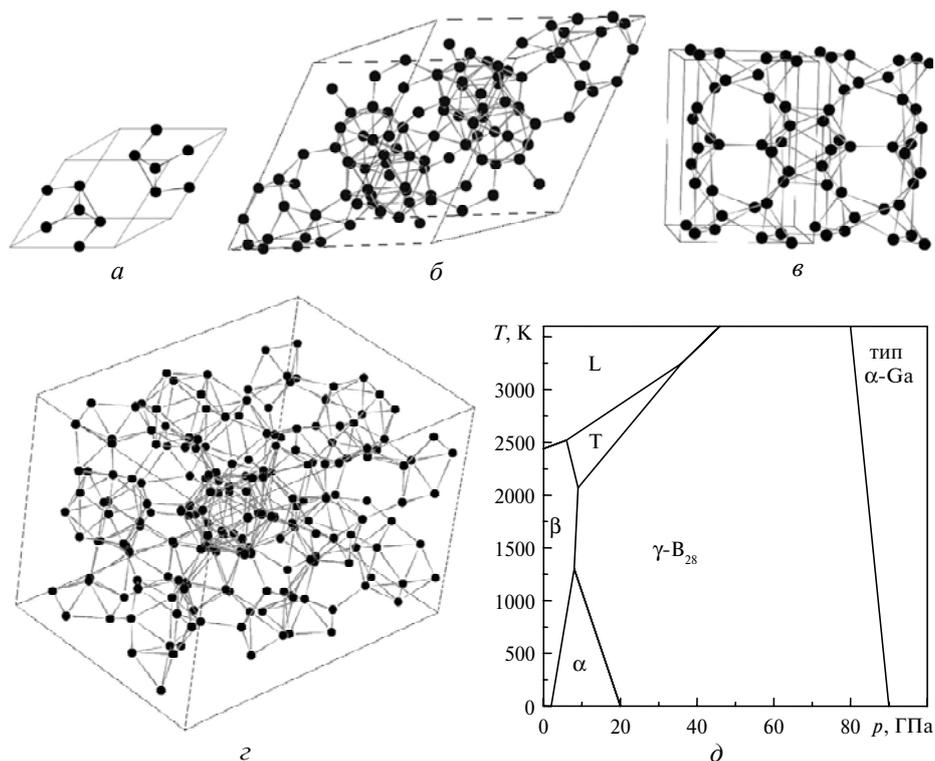


Рис. 2. Кристаллические структуры аллотропных модификаций бора: ромбоэдрического α -B₁₂ (*a*), ромбоэдрического β -B₁₀₆ (*б*) и ромбического γ -B₂₈ (*в*), тетрагонального T-B₁₉₂ (*z*); схематическая фазовая диаграмма бора (*д*).

Природа химической связи и соотношение между структурой и свойствами полиморфных модификаций бора детально описаны в [35, 46]. Обычно структурный скелет бора состоит из икосаэдров B₁₂, связанных ковалентными связями. Теория молекулярных орбиталей [35] объясняет стабильность икосаэдров и дает ключ к пониманию структурной химии бора. Взаимодействие орбиталей атомов бора внутри икосаэдра приводит к 13 связывающим орбиталям, 12 несвязывающим и 23 разрыхляющим. Электронная конфигурация каждого атома близка к s^1p^2 (в отличие от конфигурации s^2p^1 свободного атома бора) для рассчитанных молекулярных орбиталей [35]. Связи в боре имеют сильно ковалентный характер как в пределах икосаэдра, так и между икосаэдрами, что и является предпосылкой к его высокой твердости.

Ромбоэдрический α -B₁₂ [71] (см. рис. 2, *a*) кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$ (тригональная сингония, $a = 4,927 \text{ \AA}$, $c = 12,564 \text{ \AA}$). Структура α -B₁₂ представляет собой искаженную кубическую упаковку икосаэдров (ромбоэдрический угол $\alpha = 58,06^\circ$ вместо 60° для идеальной упаковки). Спектр рентгеновской дифракции для α -B₁₂ представлен на рис. 3, *a*.

Активные моды в спектре комбинационного рассеяния соответствуют неприводимому представлению $6E_g + 4A_{1g}$ центра зоны Бриллюэна [75] (см. рис. 3, б). Характерный спектр EELS для α - B_{12} и фаз этого структурного типа представлен на рис. 3, в [76], а основные свойства — в табл. 2.

Ромбоэдрический β - B_{106} [72, 77, 78] (см. рис. 2, б) кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$ (тригональная сингония, $a = 10,9466 \text{ \AA}$, $c = 23,9034 \text{ \AA}$). Основной структурной единицей β - B_{106} является полиэдр B_{84} , в котором 12 пентагональных пирамид B_6 окружают икосаэдр B_{12} . Упаковка полиэдров, как и в случае α - B_{12} , представляет собой искаженную кубическую упаковку (ромбоэдрический угол $\alpha = 65,3^\circ$). Спектр РД представлен на рис. 3, а. Спектр комбинационного рассеяния этой модификации достаточно сложен [79] (см. рис. 3, б) ввиду множества активных мод — $52E_g$ и $31A_{1g}$. Многочисленные полосы перекрываются, что приводит к спектру с широкими линиями. Ситуация также усложняется наличием частично заполненных кристаллографических позиций в структуре. Основные свойства β - B_{106} представлены в табл. 2.

Изучение α - B_{12} при высоких температурах с помощью просвечивающей электронной микроскопии [80] показало, что в процессе превращения α - B_{12} в β - B_{106} можно зафиксировать и закалить еще две фазы — β' - B_x (1645 К) и β'' - B_y (1865 К). Согласно структурному моделированию с использованием данных электронной дифракции монокристалла, β' - B_x имеет увосьмеренную ромбоэдрическую элементарную ячейку типа α - B_{12} ($x \approx 96$) с ромбоэдрическим углом большим 60° ($a = 10,144$; $\alpha = 65,45^\circ$), что позволяет рассматривать данную форму как промежуточную при переходе от α - B_{12} ($\alpha = 58,06^\circ$) к β - B_{106} ($\alpha = 65,3^\circ$). Структура β'' - B_y , предположительно, получается при систематическом смещении атомов бора в β' - B_x (в котором они расположены по типу α - B_{12}) с образованием полиэдров типичных для β - B_{106} но, по-прежнему, при том же количестве атомов ($y \approx 96$).

Ромбический γ - B_{28} (см. рис. 2, в) [46] кристаллизуется в пространственной группе Rnm (ромбическая сингония, $a = 5,054 \text{ \AA}$, $b = 5,612 \text{ \AA}$, $c = 6,966 \text{ \AA}$). Структура фазы образована икосаэдрами B_{12} и парами B_2 , которые расположены по узлам искаженной решетки типа NaCl. Согласно расчетам *ab initio*, происходит значительный перенос заряда между B_{12} и B_2 , в результате чего некоторые связи В—В в структуре имеют частично ионный характер. Спектр рентгеновской дифракции представлен на рис. 3, основные свойства — в табл. 2. Данная фаза имеет широкую p , T -область термодинамической стабильности (см. рис. 2, д) и может быть получена закалкой при давлениях выше 10 ГПа и температурах 1800—2000 К. По твердости γ - B_{28} сравним с кубическим нитридом бора [34].

Тетрагональный бор T - B_{192} (см. рис. 2, з) [73] кристаллизуется в пространственной группе $P4_3m$ (тетрагональная сингония, $a = 10,14 \text{ \AA}$, $c = 14,17 \text{ \AA}$) и принадлежит структурному типу α - AlB_{12} . Спектр рентгеновской дифракции представлен на рис. 3, а. Его свойства в настоящее время детально не изучены.

В литературе описана также гипотетическая I-тетрагональная фаза бора T - B_{52} с пространственной группой $P4_2/nmm$ или $P\bar{4}2m$ (тетрагональная сингония). Эта фаза бора никогда не была получена в чистом виде и может быть стабилизирована только примесями азота или углерода — 3,85 % (ат.) в случае синтеза при атмосферном давлении методом CVD [81]. Недавно были получены результаты, которые позволяют предположить, что при 5 ГПа дан-

ная фаза стабилизируется при примесях азота на порядок ниже, чем необходимо при давлениях вблизи атмосферного [82].

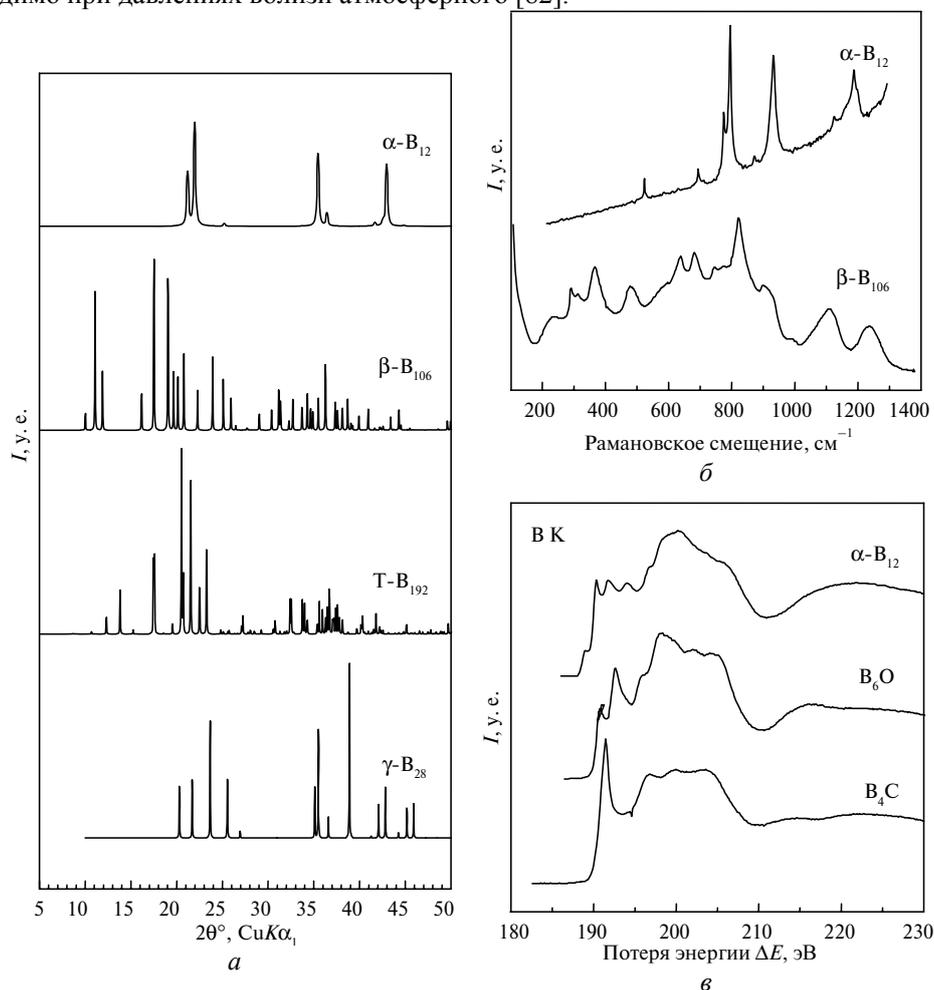


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции четырех известных модификаций бора (а), спектры комбинационного рассеяния α -B₁₂ и β -B₁₀₆ (б) и спектры EELS атомов бора в соединениях со структурой α -B₁₂ (в).

Фаза β -B₁₀₆ является термодинамически стабильной при обычных условиях [46], а небольшие примеси легких элементов стабилизируют другие структурные типы бора (в основном α -B₁₂ и T-B₅₂). Высокие давления также способствуют стабилизации более простых типов структур, чем β -B₁₀₆.

Таблица 2. Свойства некоторых фаз бора

Свойства	α -B ₁₂	β -B ₁₀₆	γ -B ₂₈
Твердость HV , ГПа	42	49; 40; 34	50 [34]
Твердость HKN , ГПа		45	
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}		3	
Модуль сжимаемости B_0 , ГПа	207 [83]; 229 [84]	210 [85]	237 [86]
Производная B_0 по давлению B_0'	4,2 [83]; 4 [84]	2,23 [85]	2,7 [86]
Плотность ρ , г·см ⁻³	2,447	2,280	2,544

Двойные фазы системы В—N. В настоящее время систематически изучены многие полиморфные модификации нитрида бора BN. В общем случае их свойства схожи с таковыми либо кубического нитрида бора cBN, либо гексагонального hBN.

Кубический нитрид бора является вторым сверхтвёрдым материалом после алмаза в промышленности и кристаллизуется в пространственной группе $F-43m$ (кубическая сингония, $a = 3,6150 \text{ \AA}$), его структура представлена на рис. 4, *a*. Основной политип cBN — вюрцитный нитрид бора wBN — по структуре напоминает политип алмаза лонсдейлит и имеет механические свойства схожие с cBN. Спектр РД кубического нитрида бора содержит Брэгговские отражения 111, 220, 311 и 400 как у алмаза, а помимо этого — линии 200 и 222 типичные для структур типа сфалерита (рис. 5, *a*). Для cBN трижды вырожденная мода неприводимого представления Γ'_{15} (или T_2) активна в спектре комбинационного рассеяния. Данная оптическая мода расщепляется на продольную и поперечную вследствие ионного характера связи В—N (1055 и 1304 см^{-1}). Допирование cBN другими элементами порождает беспорядок в структуре и, как следствие, приводит к появлению других фононных мод в спектре [87]. Спектры EELS для cBN имеют два сигнала, соответствующие азоту и бору в тетраэдрической координации [47, 48] (см. рис. 5, *б, в*). Основные свойства cBN представлены в табл. 3.

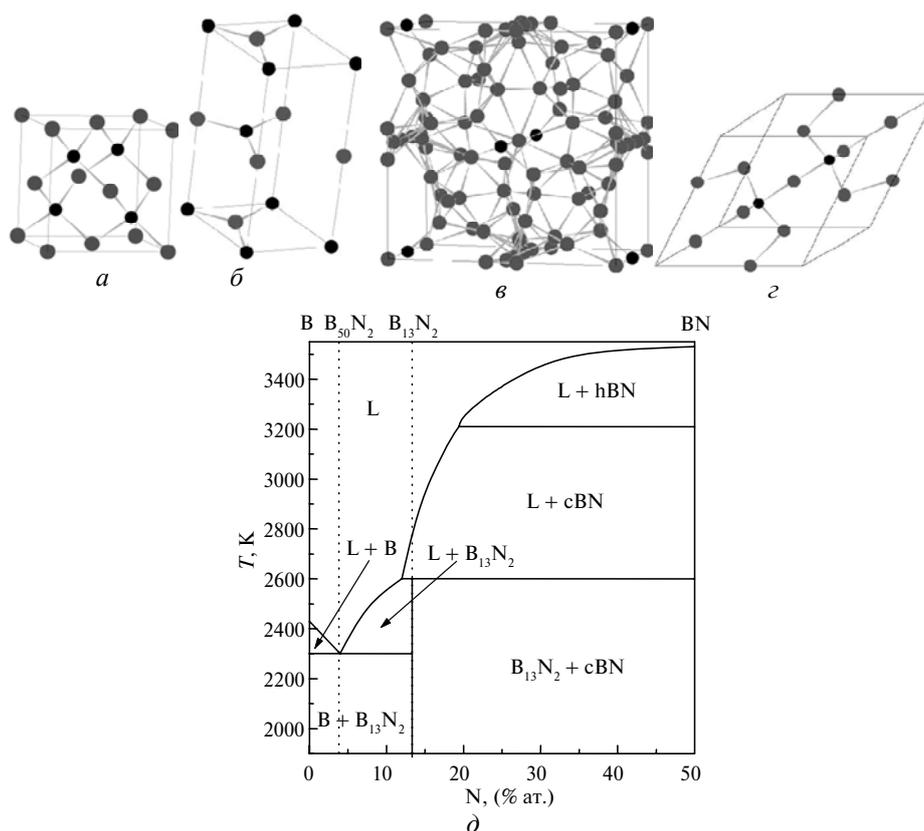


Рис. 4. Структуры фаз системы В—N: cBN (*a*), hBN (*б*), B₅₀N₂ (*в*) и B₁₃N₂ (*г*) (черные шары соответствуют атомам бора, серые — атомам азота); равновесная фазовая диаграмма системы В—BN при 5 ГПа (*д*).

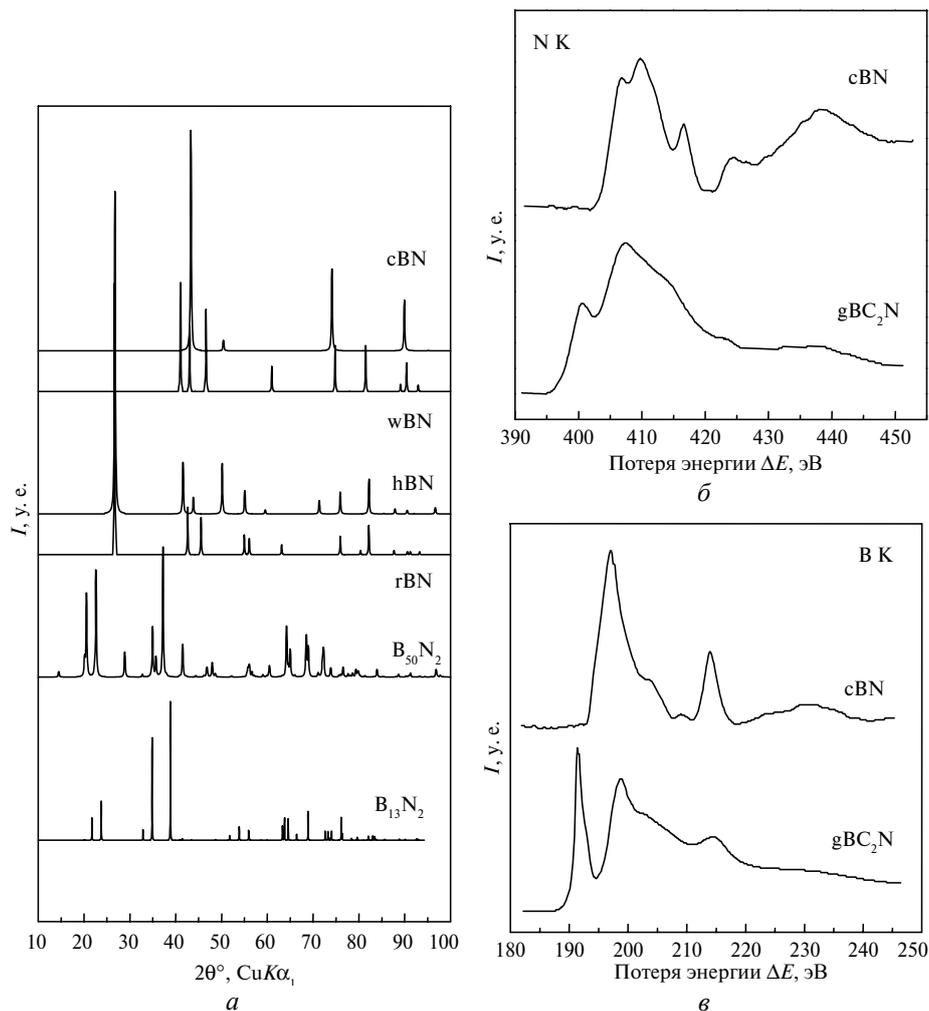


Рис. 5. Спектры рентгеновской дифракции основных известных фаз системы В—N (а), спектры EELS атомов азота (б) и бора (в) в гибридизациях sp^2 и sp^3 (алмазоподобные и графитоподобные соединения).

Гексагональный нитрид бора был впервые синтезирован в середине XIX века [88]. Однако он стал коммерческим продуктом только на столетие позже. Кристаллизуется hBN (политип 2H) в пространственной группе $P-6m2$ (гексагональная сингония, $a = 2,5040 \text{ \AA}$, $c = 6,6612 \text{ \AA}$) (см. рис. 4, б). Основной политип hBN — ромбоэдрический нитрид бора rBN (3R). Спектр РД для hBN несколько отличается от графита вследствие различного взаимного упорядочения слоев [89] (см. рис. 5, а). Две моды неприводимого представления центра зоны Бриллюэна E_{2g} активны в спектре комбинационного рассеяния (55 и 1364 см^{-1}) [90]. Спектры EELS типичные для бора и азота в гибридизации sp^2 позволяют узнать графитоподобную структуру [47, 48] (см. рис. 5, б, в). Основные свойства hBN представлены в табл. 3.

Долгое время $B_{50}N_2$ был единственным субнитридом, состав и структура которого были достоверно установлены. Он кристаллизуется в пространственной группе $P42/nmm$ или $P-42m$ (тетрагональная сингония, $a = 8,646 \text{ \AA}$, $c = 5,127 \text{ \AA}$) со структурой типа Т-В₅₂ (см. рис. 4, в), которая стабилизируется донорами электронов — атомами азота. Эта фаза впервые была получена

Лобенгеером и др. [91] методом CVD, а ее структура была исследована в более поздних работах [92, 93]. Однако ее физико-химические свойства не были детально изучены до настоящего времени.

Существование ромбоэдрического субнитрида бора со структурой типа α - B_{12} в течение долгого времени являлось предметом дискуссии. Впервые подобная фаза предполагаемого состава B_6N была описана Кондоном и др. [94] в работе по кинетике взаимодействия бора с азотом. Позднее был описан синтез фазы того же структурного типа с предположительным составом B_4N методом CVD [95]. Однако никаких доказательств состава или структуры в работах представлено не было. Хьюберт и др. [96] были первыми, кто описал твердофазный синтез субнитрида состава B_6N , полученного реакцией аморфного бора и hBN при давлении 7,5 ГПа и температуре 1700 °С. Однако, как это было показано в [97], приведенный в [96] спектр рентгеновской дифракции не может принадлежать предположенной структуре типа α - B_{12} . Таким образом, на настоящий момент природа описанных соединений не выяснена, хотя, по всей видимости, они являются субнитридами (чистыми, либо с примесями кислорода).

Впервые ромбоэдрический субнитрид бора $B_{13}N_2$ был синтезирован закалкой из расплава В—BN под давлением (5 ГПа, 2400—2500 К) и охарактеризован Соложенко и Куракевичем [36, 98]. Субнитрид кристаллизуется в пространственной группе $R\text{-}3m$ (тригональная сингония, $a = 5,4455 \text{ \AA}$, $c = 12,2649 \text{ \AA}$). Ромбоэдрическая элементарная ячейка представлена на рис. 4, *г*. Спектр порошковой РД показан на рис. 5, *а*, основные свойства представлены в табл. 3. Спектр КР (рис. 6, *а*) похож на таковые субоксида и карбида бора, что находится в полном согласии со структурными данными. Фазовая диаграмма системы В—BN с участием $B_{13}N_2$ (см. рис. 4, *д*) была недавно изучена методом *in situ* при 5 ГПа в [99].

Таблица 3. Свойства некоторых двойных фаз системы В—N

Свойства	cBN	$B_{13}N_2$	hBN
Твердость HV , ГПа	62 [26]	40 [43]	
Твердость HKN , ГПа	44 [26]		
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	3,0 [26]; 6,8 [26]		
Модуль сжимаемости B_0 , ГПа	377 [100]; 395 [101]	200 [98]	36,7 [102]
Производная B_0 по давлению B_0'	4,1 [100]; 3,62 [101]	4 [98]	5,2 [102]
Модуль Юнга E , ГПа	909		
Плотность ρ , г·см ⁻³	3,489	2,666	2,279

Двойные фазы системы В—С. Большинство фаз В—С имеют заметно большую устойчивость к окислению и взаимодействию с металлами группы железа, чем соответствующие материалы на основе углерода, что обуславливает растущий интерес к фазам данной системы.

Карбид бора B_4C (в действительности он является твердым раствором $B_{4+x}C_{1-x}$ с широкой концентрационной областью стабильности [35, 103], рис. 7, *д*) — очень твердое вещество, которое можно получить при атмосферном давлении [104]. B_4C кристаллизуется в пространственной группе $R\text{-}3m$ (тригональная сингония, $a = 5,633 \text{ \AA}$, $c = 12,164 \text{ \AA}$) (см. рис. 7, *а*). Спектр КР (см. рис. 6, *а*) карбида бора достаточно сложен, как и в случае других фаз со структурой бора (похож на спектр КР α - B_{12} , к чьему структурному типу он и

принадлежит). Активные моды B_4C соответствуют неприводимому представлению $6E_g + 5A_{1g}$ центра зоны Бриллюэна. Типичные спектры EELS для атомов углерода и бора в B_4C представлены на рис. 6, б [76]. Основные свойства этой фазы приведены в табл. 4.

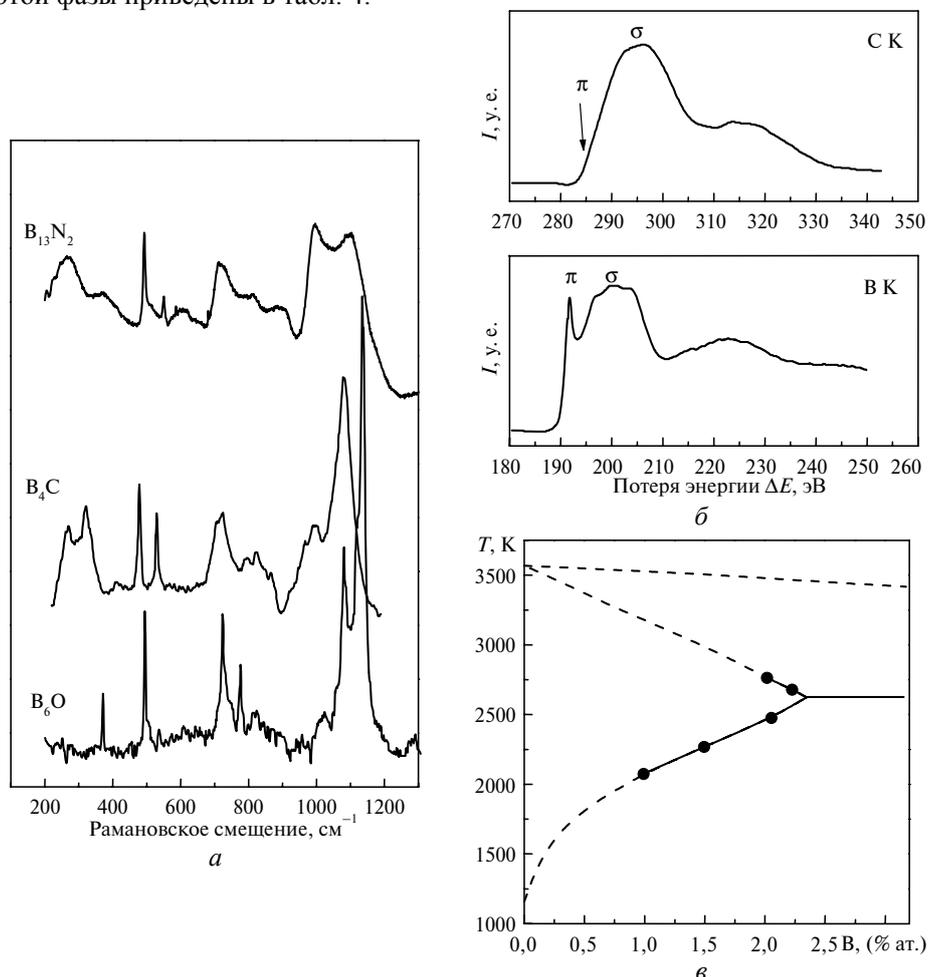


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния фаз со структурой типа α - B_{12} : $B_{13}N_2$, B_4C и B_6O (а), спектры EELS атомов углерода и бора в карбиде бора (б) и диаграмма растворимости бора в графите (в).

$B_{50}C_2$ является другим известным карбидом бора, кристаллизующимся в пространственной группе $P42/nmm$ или $P-42m$ (тетрагональная сингония, $a = 8,753 \text{ \AA}$, $c = 5,093 \text{ \AA}$) со структурой типа Т- B_{52} (см. рис. 7, б), которая стабилизируется донорами электронов — атомами углерода. Большинство свойств данного карбида не описано в литературе на настоящий момент.

Равновесная растворимость бора в графите была изучена в [105] и имеет максимальное значение 2,3 % (ат.) бора при 2620 К (см. рис. 6, в). В то же время, большое число метастабильных графитоподобных фаз системы В—С с различной стехиометрией (до 50 % (ат.) В) были синтезированы методом CVD [22, 23]. Турбостратные графитоподобные фазы tBC_x (см. рис. 7, в) привлекли внимание благодаря их потенциальной способности служить прекурсорами для синтеза новых алмазоподобных фаз системы В—С [26, 27] с полупроводниковыми свойствами и стойкостью к окислению [106—108].

Спектр рентгеновской дифракции имеет практически симметричные линии 001 и 002, также как и двумерные ассиметричные рефлексы 10 и 11 типичные для турбостратных графитоподобных решеток [54]. Распределение атомов бора в графитоподобных слоях до настоящего времени не известно, хотя предпринятые попытки изучить распределение с помощью ядерного магнитного резонанса показали наличие связей В—В при достаточно высоких концентрациях бора [23]. При обычных условиях параметры решетки tBC_x могут меняться в интервале от 2,44 до 2,48 Å (параметр a) и между 3,40 и 3,44 Å (параметр c) и имеют сложную зависимость от концентрации бора и температуры осаждения из газовой фазы [23, 109]. Спектры EELS показывают типичные сигналы атомов В и С в гибридизации sp^2 [110], в то время как спектры КР аналогичны таковым турбостратного графита [111]. При высоких давлениях и температурах происходит фазовая сегрегация tBC_x на допированный бором алмаз и карбиды бора [29, 108, 112, 113], а при обычном давлении вместо алмаза образуется разупорядоченный борированный графит. Так, например, при разложении графитоподобного BC_3 при давлении 20 ГПа и температуре 2200 К в многопуансонном двухступенчатом прессе образуется электропроводящий композит с экстремальным значением твердости ($HV = 92$ ГПа) [108], в то время как в случае с более богатыми бором прекурсорами образуются композиты с твердостью в несколько раз меньше [113].

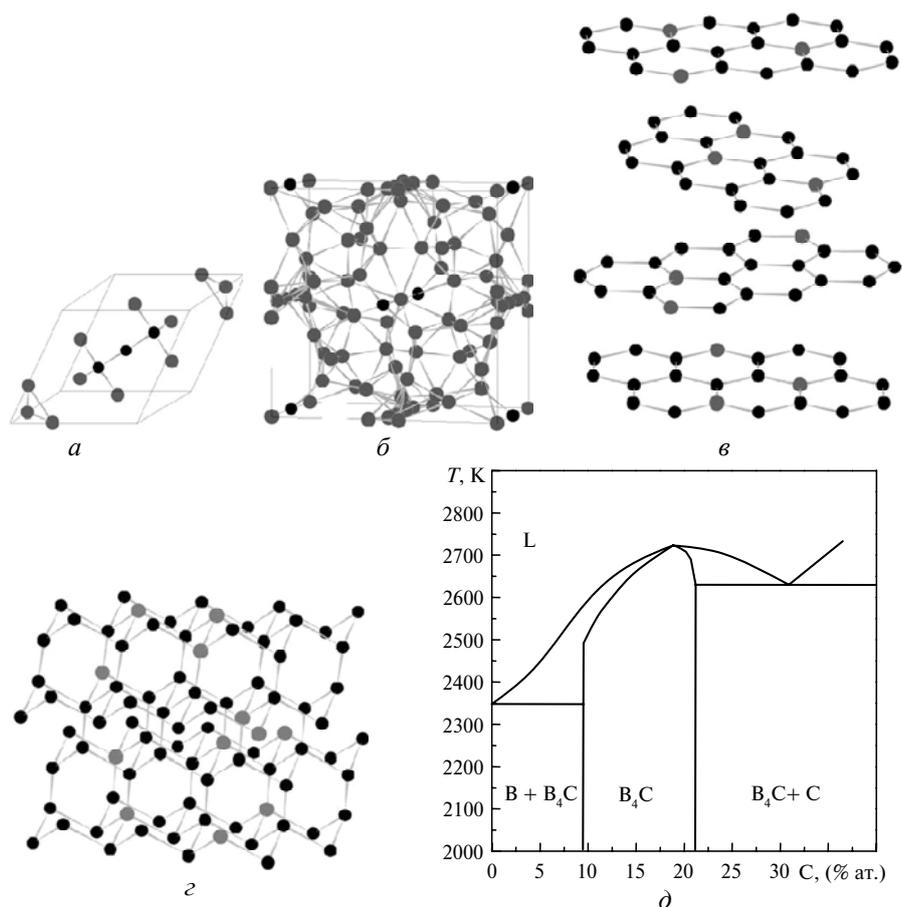


Рис. 7. Структуры фаз системы В—С: B_4C (а), $B_{50}C_2$ (б), tBC_5 (в) и sBC_5 (г) (черные шары соответствуют атомам углерода, серые — атомам бора); фазовая диаграмма системы В—С (д).

Электрондефицитные примеси бора в структуре сильно меняют свойства соответствующих углеродных фаз. Так, например, допированный бором алмаз (ДБА) является полупроводником (а при достаточно высоких концентрациях бора проводимость может стать металлической), тогда как алмаз сам по себе изолятор [13]. Ранее предполагали, что ДБА является сверхпроводником с температурой перехода $T_c \approx 4$ К [107], в то время как для алмазоподобных BC_x с высоким содержанием бора были предсказаны температуры перехода порядка $T_c \approx 55$ К [114, 115]. В настоящее время установлено, что сверхпроводимость ДБА обусловлена не бором в решетке, а борсодержащими межзеренными границами неизвестного фазового состава [116].

Совсем недавно Соложенко и др. установили, что псевдокубическая алмазоподобная фаза состава BC_5 (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, кубическая сингония, $a = 3,635$ Å) (см. рис. 7, *з*) [29] соответствует концентрационному пределу существования метастабильных допированных бором алмазов. Структура и состав данной фазы были установлены методами РД, КР и EELS. Синтез sBC_5 при давлении 20—24 ГПа и температуре 2200 К в виде макроскопического однофазного образца позволил детально изучить его свойства. Было показано [29], что фаза sBC_5 является сверхтвердой и электропроводящей, термическая устойчивость которой на 500 К выше чем у алмаза. Основные свойства sBC_5 приведены в табл. 4. Ряд работ по изучению *in situ* с помощью дифракции синхротронного излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния под давлением позволил установить механизм превращения турбостратных фаз системы В—С—N в алмазоподобные [29, 111, 117, 118].

Таблица 4. Свойства некоторых двойных фаз системы В—С

Свойства	B_4C	sBC_5	tBC_x
Твердость HV , ГПа	45; 38 [119]	71 [29]	
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	3—4 [120]	9,5 [29]	
Модуль сжимаемости B_0 , ГПа	245 [119]; 199 [121]	335 [29]	20—30 [122]
Производная B_0 по давлению B_0'	1 [121]	4,5 [29]	8—12 [122]
Плотность ρ , г·см ⁻³	2,487	3,267	

Двойные фазы системы В—О. B_2O_3 является обычным оксидом бора, широко используемым в качестве исходного соединения для синтеза других фаз, содержащих бор и кислород. Обычно данный оксид встречается в виде аморфного стекла, а также кристаллических α - B_2O_3 и β - B_2O_3 . Фаза низкого давления α - B_2O_3 кристаллизуется в пространственной группе $P31$ (гексагональная сингония, $a = 4,3358$ Å, $c = 8,3397$ Å) [123] (рис. 8, *а*). При давлениях выше 2 ГПа и высоких температурах образуется фаза высокого давления β - B_2O_3 (ромбическая сингония, пространственная группа $Ccm2$, $a = 4,613$ Å, $b = 7,803$ Å, $c = 4,129$ Å) [124] (см. рис. 8, *б*). Спектры РД обеих фаз приведены на рис. 9, *а*. Фазовая диаграмма B_2O_3 (см. рис. 9, *б*) была впервые изучена в закалочных экспериментах Маккензи и Клауссеном [125], а впоследствии пересмотрена Бражкиным и др. на основании экспериментов *in situ* [126]. Недавно было установлено, что фаза высокого давления β - B_2O_3 имеет твердость как у твердого сплава WC—10 % Co [127]. Основные свойства β - B_2O_3 приведены в табл. 5.

Субоксид бора B_6O имеет структуру типа α - B_{12} и кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$ (тригональная сингония, $a = 5,3902$ Å, $c =$

12,3125 Å) [128, 129] (см. рис. 8, в). Спектр РД представлен на рис. 9, а. Спектр КР субоксида бора (см. рис. 6, а) является достаточно сложным и не может быть получен с помощью обычных зеленого и красного лазеров вследствие сильной флуоресценции [103, 130], а только при использовании голубой, инфракрасной или ультрафиолетовой возбуждающих линий. Активные моды в спектре КР соответствуют неприводимому представлению $6E_g + 5A_{1g}$. Типичные спектры EELS для B_6O [76] представлены на рис. 9, в. Основные свойства субоксида приведены в табл. 5. Методика синтеза B_6O была разработана Хьюбертом и др. [129] и состоит во взаимодействии аморфного бора с B_2O_3 при высоких давлениях и температурах. Было установлено, что идеальными условиями для синтеза практически стехиометрического B_6O с икосаэдрическим габитусом являются давления 4—5,5 ГПа и температуры 2000—2100 К, хотя в более поздних работах было указано на возможность синтеза практически стехиометрической фазы уже при давлениях от 1 ГПа при использовании кристаллического β - B_{106} вместо аморфного бора [130, 131]. При обычном давлении B_6O разлагается выше 2030 К с образованием бора и, возможно, O_2 [37]. Фазовая диаграмма системы В— B_2O_3 с участием B_6O была установлена при давлении 5 ГПа с помощью экспериментов *in situ* в недавней работе Солюженко и др. [132] (см. рис. 8, д).

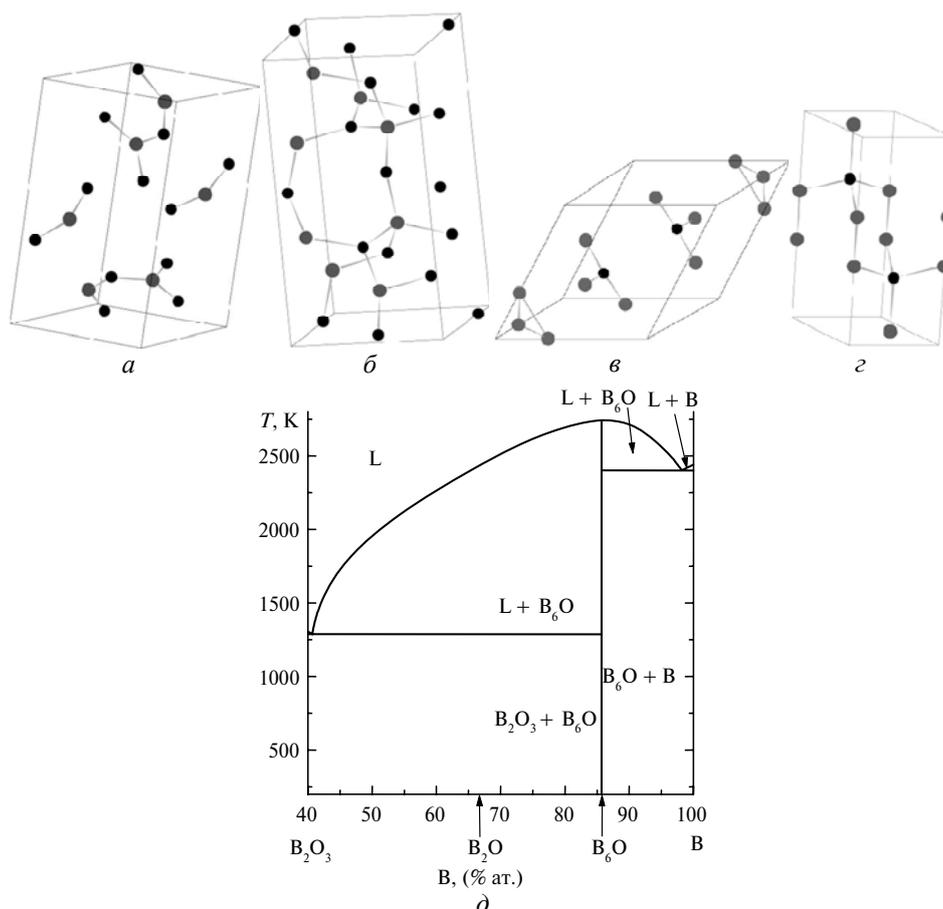


Рис. 8. Структуры фаз системы В—О: α - B_2O_3 (а), β - B_2O_3 (б), B_6O (в) и гипотетической dB_2O (г) (черные шары соответствуют атомам кислорода, серые — атомам бора); фазовая диаграмма системы В— B_2O_3 при 5 ГПа (д).

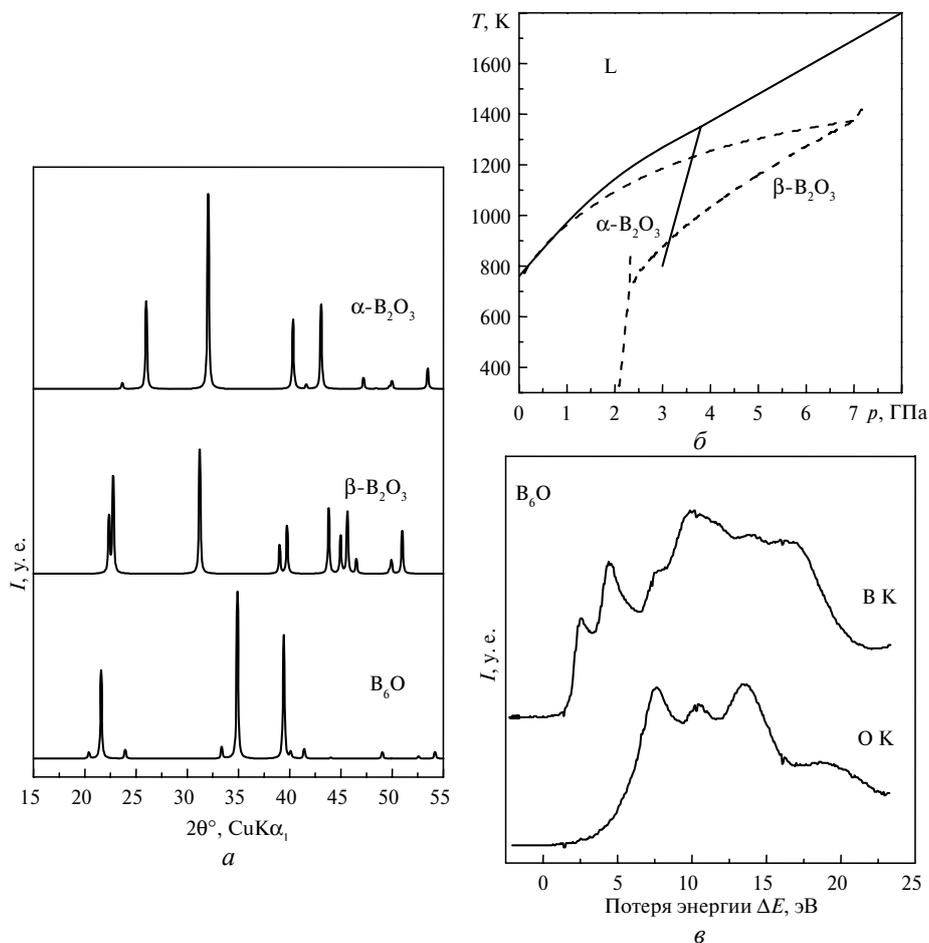


Рис. 9. Спектры рентгеновской дифракции фаз системы В—О (а), фазовая диаграмма B_2O_3 (б) и спектры EELS атомов кислорода и бора в субоксиде бора B_6O (в).

Концепция симметричных и асимметричных изоэлектронных аналогов углерода была развита Холлом в 1965 г. [133]. В том же году им и Комптоном [134] был описан синтез графитоподобного B_2O (gB_2O) при взаимодействии бора с B_2O_3 при давлении 7,5 ГПа и температуре 2100 К. Позднее Эндю и др. [32] описали синтез алмазоподобного B_2O (dB_2O , см. рис. 8, з) окислением фосфита бора BP с помощью CrO_3 при давлении 4 ГПа и температуре 1500 К, а также графитоподобного gB_2O окислением BP с помощью $KClO_3$. Однако ни один из синтезов не был воспроизведен впоследствии. В [129, 135, 136] было показано, что B_2O не может быть получен химическим взаимодействием в системе В—О до давления 43 ГПа и температуры 2500 К. Более того, в [135] было показано, что gB_2O , описанная Холлом [133], представляет собой смесь β - B_2O_3 и неидентифицированных продуктов гидролиза.

Двойные фазы системы С—N. Графитоподобные фазы системы С—N могут быть получены термическим разложением прекурсоров систем С—N—Si—Cl—Н и С—N—Si—F—Н [21], реакцией между меламинам и хлорцианом [138] или поликонденсацией меламина и сверхкритического гидразина [139]. Несмотря на то, что синтезированные материалы имеют состав C_3N_4 , идентификация их структуры неоднозначна по причине гетерогенности об-

разцов, которые, в большинстве случаев, содержат кристаллические включения в аморфной матрице CN_x неизвестного состава. В [25] описан синтез турбостратного нитрида углерода (tCN) со стехиометрией близкой к CN термическим разложением прекурсоров системы C—N—H при высоком давлении. Трехмерная структура этой фазы близка к таковой турбостратного нитрида бора tBN с разупорядоченной последовательностью слоев шестиугольников C_3N_3 [25, 140], в то время как структура слоя может быть описана в рамках модели, предложенной в [141].

Таблица 5. Свойства некоторых двойных фаз системы В—О

Свойства	B_6O	$\beta-B_2O_3$
Твердость HV , ГПа	38 [37]; 40—45 [137]	16 [127]
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	4,5 [137]	
Модуль сжимаемости B_0 , ГПа	181 [136]	170 [136]
Производная B_0 по давлению B_0'	6 [136]	2,5 [136]
Плотность ρ , г·см ⁻³	2,620	3,111

Теоретические исследования [41, 45] были посвящены поиску фаз с высоким модулем сжимаемости, которые должны обладать высокой твердостью. В результате предположили существование и предсказали свойства гипотетических фаз cC_3N_4 , pcC_3N_4 , $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$ и hC_3N_4 . Графитоподобный нитрид углерода с турбостратной структурой уже в течение долгого времени рассматривают как перспективный прекурсор для получения $\beta-C_3N_4$ и/или других сверхтвердых форм нитрида углерода [41]. Не так давно был описан синтез кубического C_3N_4 в алмазных наковальнях при давлениях 21—38 ГПа и температурах 1600—3000 К из турбостратного прекурсора tC_3N_4 [33]. Однако приведенные в работе экспериментальные данные не позволяют отличить кубическую решетку C_3N_4 от решетки фазы высокого давления NaCl, который использовали в качестве среды, передающей давление.

Выводы

В обзоре описаны основные известные сверхтвердые фазы системы В—С—N—O, а также основные прекурсоры для их синтеза. Особое внимание уделено структуре и методам характеристики. Четверная система В—С—N—O по-прежнему является перспективным объектом изучения с целью поиска новых сверхтвердых материалов с уникальными свойствами, необходимыми для резки и обработки твердых материалов, а также для высокотемпературной электроники. Использование очень высоких давлений и температур совместно с наблюдениями *in situ* методом дифракции синхротронного излучения является ключевым для синтеза подобных материалов.

Автор выражает глубокую признательность д. х. н. В. Л. Соложенко за обсуждение рукописи и ряд критических замечаний, а также академику НАН Украины Н. В. Новикову за поддержку этой работы.

1. Wentorf R. H. Jr., Devries R. C., Bundy F. P. Sintered superhard materials // Science. — 1980. — **208**, N 4446. — P. 873—880.
2. Leger J. M., Haines, J. The search for superhard materials // Endeavour. — 1997. — 21, N 3. — P. 121—124.
3. Brook R. J. Materials science — superhard ceramics // Nature. — 1999. — **400**, N 6742. — P. 312.

4. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Hemley R. J. Harder than diamond: dreams and reality // *Philosoph. Mag. A.* — 2002. — **82**, N 2. — P. 231—253.
5. McMillan P. F. New materials from high-pressure experiments // *Nature Mater.* — 2002. — **1**, N 1. — P. 19—25.
6. *The nature of diamonds* / Ed. E. G. Harlow. — New York: Cambridge Univ. Press, 1998. — 278 p.
7. Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al. Ultrahard and superhard phases of fullerite C-60: comparison with diamond on hardness and wear // *Diamond Relat. Mater.* — 1998. — **7**, N 2—5. — P. 427—431.
8. Burgemeister E. A. Thermal-conductivity of natural diamond between 320 and 450 K // *Physica B & C.* — 1978. — **93**, N 2. — P. 165—179.
9. Hirai H., Terauchi M., Tanaka M. et al. Estimating band gap of amorphous diamond and nanocrystalline diamond powder by electron energy loss spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* — 1999. — **8**, N 8—9. — P. 1703—1706.
10. Pleskov Y., Tameev A., Varnin V. et al. Comparison of the hole mobility in undoped and boron-doped polycrystalline CVD diamond films // *J. Solid State Electrochem.* — 1998. — **3**, N 1. — P. 25—30.
11. Miyata K., Kobashi K. Air oxidation of undoped and B-doped polycrystalline diamond films at high temperature // *J. Mater. Res.* — 1996. — **11**, N 2. — P. 296—304.
12. *Pat. 5639551 US, IPC C23C16/02, C23C16/34.* Low pressure growth of cubic boron nitride films / T. P. Ong, Y.-H. Shing. — Publ. 17.06.97.
13. Isberg J., Hammersberg J., Johansson E. et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond // *Science.* — 2002. — **297**, N 5587. — P. 1670—1672.
14. Yano T., Popa E., Tryk D. A. et al. Electrochemical behavior of highly conductive boron-doped diamond electrodes for oxygen reduction in acid solution // *J. Electrochem. Soc.* — 1999. — **146**. — P. 1081—1087.
15. Novikov N. V. Synthesis of superhard materials // *J. Mater. Proc. Tech.* — 2005. — **161**, N 1—2. — P. 169—172.
16. Liander H. Artificial diamonds // *ASEA Journal.* — 1955. — **28**, N 5—6. — P. 97—98.
17. Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M. et al. Man made diamonds // *Nature.* — 1955. — **176**. — P. 51—55.
18. Wentorf H. R. Jr. Cubic form of boron nitride // *Chem. Phys.* — 1957. — **26**. — P. 956—960.
19. Badzian A., Nemyski T., Appenheimer S., Olkusnik E. Crystal structure in the boron-carbon-nitrogen system // Труды V Всесоюз. конф. “Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах”, Минск, 1974. — Минск: Наука и техника, 1972. — С. 362—366.
20. Kaner R. B., Kouvetakis J., Warble C. E. et al. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure // *Mater. Res. Bull.* — 1987. — **22**, N 3. — P. 399—404.
21. Kouvetakis J., Bandari A., Todd M. et al. Novel synthetic routes to carbon-nitrogen thin-films // *Chem. Mater.* — 1994. — **6**, N 6. — P. 811—814.
22. Hach C. T., E. Jones L., Crossland C., Thrower P. A. An investigation of vapor deposited boron rich carbon — a novel graphite-like material — part I: the structure of BC_x (C₆B) thin films // *Carbon.* — 1999. — **37**, N 2. — P. 221—230.
23. Shirasaki T., Derré A., Menetrier M. et al. Synthesis and characterization of boron-substituted carbons // *Carbon.* — 2000. — **38**, N 10. — P. 1461—1467.
24. Hubacek M., Sato, T. Preparation and properties of a compound in the B—C—N system. // *J. Solid State Chem.* — 1995. — **114**, N 1. — P. 258—264.
25. Соложенко В. Л., Соложенко Е. Г., Лате К. Синтез трубчатого нитрида углерода // *Сверхтв. материалы.* — 2002. — № 5. — С. 95—96.
26. Solozhenko V. L., Andrault D., Fiquet G. et al. Synthesis of superhard cubic BC₂N // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **78**, N 10. — P. 1385—1387.
27. Solozhenko, V. L. Synthesis of novel superhard phases in the B—C—N system // *High Press. Res.* — 2002. — **22**, N 3—4. — P. 519—524.
28. Zhao Y., He D. W., Daemen L. L. et al. Superhard B—C—N materials synthesized in nanostructured bulks // *J. Mater. Res.* — 2002. — **17**, N 12. — P. 3139—3145.
29. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Andrault D. et al. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamond-like BC₅ // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — **102**, N 6. — P. 015506.
30. Solozhenko V. L., Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S. Synthesis of bulk superhard semi-conducting B—C material // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — **85**, N 9. — P. 1508—1510.

31. *Dubrovinskaja N., Solozhenko V. L., Miyajima N. et al.* Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — **90**, N 10. — P. 101912.
32. *Endo T., Sato T., Shimada M.* High-pressure synthesis of B₂O with diamond-like structure // *J. Mater. Res. Lett.* — 1987. — 6. — P. 683—685.
33. *Ming L. C., Zinin P., Meng Y. et al.* A cubic phase of C₃N₄ synthesized in the diamond-anvil cell // *J. Appl. Phys.* — 2006. — **99**. — P. 033520 1—6.
34. *Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Оганов А. П.* О твердости новой фазы бора — ромбического γ-B₂₈ // *Сверхтв. материалы.* — 2008. — № 6. — С. 84—85.
35. *Bullett D. W.* Structure and bonding in crystalline boron and B₁₂C₃ // *J. Phys. C.* — 1982. — **15**. — P. 415—426.
36. *Kurakevych O. O., Solozhenko V. L.* Rhombohedral boron subnitride, B₁₃N₂, by X-ray powder diffraction // *Acta Crystallogr. Sect. C.* — 2007. — **63**. — P. i80—i82.
37. *Rizzo H. F., Simmons W. C., Bielstein H. O.* The existence and formation of the solid B₆O // *J. Electrochem. Soc.* — 1962. — **109**, N 11. — P. 1079—1082
38. *Lundstrom T., Andreev Y. G.* Superhard boron-rich borides and studies of the B—C—N system // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1996. — **209**. — P. 16—22.
39. *Kimura K.* Structure and properties of boron-rich solids constructed of icosahedral and soccer-ball clusters // *Mater. Sci. Eng. B.* — 1993. — **19**, N 1—2. — P. 67—71.
40. *Emin D.* Unusual properties of icosahedral boron-rich solids // *J. Solid State Chem.* — 2006. — **179**, N 9. — P. 2791—2798.
41. *Teter D. M., Hemley R. J.* Low-compressibility carbon nitrides // *Science.* — 1996. — **271**, N 5245. — P. 53—55.
42. *Kaner R. B., Gilman J. J., Tolbert S. H.* Designing superhard materials // *Ibid.* — 2005. — **308**, N 5726. — P. 1268—1269.
43. *Mukhanov V. A., Kurakevych O. O., Solozhenko V. L.* Thermodynamic aspects of materials' hardness: prediction of novel superhard high-pressure phases // *High Press. Res.* — 2008. — **28**, N 4. — P. 531—537.
44. *Муханов В. А., Куракевич А. А., Соложенко В. Л.* Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами // *Сверхтв. материалы.* — 2008. — № 6. — С. 10—24.
45. *Liu A. Y., Cohen M. L.* Prediction of new low compressibility solids // *Science.* — 1989. — **245**, N 4920. — P. 841—842.
46. *Oganov A. R., Chen J., Gatti C. et al.* Ionic high-pressure form of elemental boron // *Nature.* — 2009. — **457**. — P. 863—867.
47. *Schmid H. K.* Phase Identification in carbon and BN systems by EELS // *Microsc. Microanal. Microstruct.* — 1995. — **6**, N 1. — P. 99—111.
48. *Langenhorst F., Solozhenko V. L.* ATEM-EELS study of new diamond-like phases in the B—C—N system // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — **4**, N 20. — P. 5183—5188.
49. *Irifune T., Kurio A., Sakamoto S. et al.* Ultrahard polycrystalline diamond from graphite // *Nature Mater.* — 2003. — **421**. — P. 599—600.
50. *Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L., Crichton W. et al.* Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — **87**, N 8. — P. 083106 1—3.
51. *Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al.* Nanocrystalline diamond synthesized from C₆₀ // *Diamond Relat. Mater.* — 2005. — **14**, N 1. — P. 16—22.
52. *Talis A. L.* Generalized crystallography of diamond-like structures: I. Finite projective planes and specific clusters of diamond-like structures determined by these planes // *Crystallogr. Rep.* — 2002. — **47**, N 4. — P. 583—593.
53. *Friedrichs O. D., Dress A. W. M., Huson D. H. et al.* Systematic enumeration of crystalline networks // *Nature.* — 1999. — **400**, N 6745. — P. 644—647.
54. *Warren B. E.* X-ray diffraction in random layer lattices // *Phys. Rev.* — 1941. — **5**, N 9. — P. 693—698.
55. *Kroto H.* Space, stars, C-60, and soot // *Science.* — 1988. — **242**, N 4882. — P. 1139—1145.
56. *Kroto H.* C-60, fullerenes, giant fullerenes and soot // *Pure Appl. Chem.* — 1990. — **62**, N 3. — P. 407—415.
57. *Brazhkin V. V., Lyapin A. G.* Transformations of C-60 fullerite under high pressure high temperature conditions // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* — 1996. — **166**, N 8. — P. 893—897.

58. Prato M. [60] Fullerene chemistry for materials science applications // *J. Mater. Chem.* — 1997. — 7, N 7. — P. 1097—1109.
59. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova S. V. et al. Mechanical properties of the 3D polymerized, sp(2)-sp(3) amorphous, and diamond-plus-graphite nanocomposite carbon phases prepared from C-60 under high pressure // *J. Appl. Phys.* — 1998. — 84, N 1. — P. 219—226.
60. Brazhkin V. V., Solozhenko V. L., Bugakov V. I. et al. Bulk nanostructured carbon phases prepared from C₆₀: approaching the ‘ideal’ hardness // *J. Phys.: Cond. Matter.* — 2007. — 19, N 23. — P. 236209.
61. Novikov N. V., Dub S. N. Fracture toughness of diamond single crystals // *J. Hard Mater.* — 1991. — 2. — P. 3—11.
62. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Mechanical properties of synthetic type IIa diamond crystal // *Diamond Relat. Mater.* — 1997. — 6, N 12. — P. 1841—1846.
63. *CRC Handbook of laser science and technology* / Ed. M. J. Weber. — Florida: CRC Press, 1987. — Vol. 5, Pt. 3. — 328 p.
64. Brooks C. A. Properties and growth of diamond / Ed. G. Davies. — London: INSPEC, 1994. — 36 p.
65. Gillet P., Fiquet G., Daniel I. et al. Equations of state of ¹²C and ¹³C diamond // *Phys. Rev. B.* — 1999. — 60, N 21. — P. 14660—14664.
66. Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under pressure — equation of state and 1st-order Raman modes // *Phys. Rev. B* — 1989. — 39, N 17. — P. 12598—12603.
67. *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. J. E. Field. — London: Academic Press, 1992. — 6678 p.
68. Wentorf R. H., Jr. Boron: Another form // *Science.* — 1965. — 147, N 3653. — P. 49—50.
69. McCarty L. V., Kasper J. S., Horn F. N. et al. A new crystalline modification of boron // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1958. — 80. — P. 2592.
70. Kobayashi M., Higashi I., Takam M. Fundamental structure of amorphous boron // *J. Solid State Chem.* — 1997. — 133, N 1. — P. 211—214.
71. Decker B. F., Kasper J. S. The crystal structure of a simple rhombohedral form boron // *Acta Crystallogr.* — 1959. — 12. — P. 503—506.
72. Hughes R. E., Kennard C. H. L., Sullenger D. B. et al. Structure of beta-rhombohedral boron // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1963. — 85. — P. 361.
73. Vlasse M., Naslain R., Kasper J.S. et al. Crystal structure of tetragonal boron related to α -AlB₁₂ // *J. Solid State Chem.* — 1979. — 28, N 3. — P. 289—301.
74. Lipscomb W. N., Britton D. Valence structure of the higher borides // *J. Chem. Phys.* — 1960. — 33. — P. 275—280.
75. Beckel C. L., Yousaf M., Fuka M. Z. et al. Lattice vibrations of the icosahedral solid alpha-boron // *Phys. Rev. B.* — 1991. — 44, N 6. — P. 2535.
76. Garvie L. A. J., Hubert H., Petuskey W. T. et al. High-pressure, high-temperature syntheses in the B—C—N—O system. II. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) // *J. Solid State Chem.* — 1997. — 133. — P. 365—371.
77. Hoard J. L., Sullenger D. B., Kennard C. H. L. et al. The structure analysis of beta-rhombohedral boron // *Ibid.* — 1970. — 1. — P. 268—277.
78. Geist V. D., Kloss R., Follner H. Verfeinerung des β -rhomboedrischen bors // *Acta Crystallogr. B.* — 1970. — 26. — P. 1800—1802.
79. Richter W., Hausen A., Binnenbruck H. Raman investigation of the phonon spectrum in single crystalline β -boron // *Phys. Status Sol. B.* — 1973. — 60, N 1. — P. 461—465.
80. Runow P. Study of the α to β transformation in boron // *J. Mater. Sci.* — 1972. — 7. — P. 499—511.
81. Ploog K. Gasphasenabscheidung von Elementarem Bor bei Substrattemperaturen von 1100 bis 1400 °C // *J. Less Com. Met.* — 1973. — 31, N 1. — P. 15—34.
82. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O. Chemical interaction in the B—BN system at high pressures and temperatures. Synthesis of novel boron subnitrides // *J. Solid State Chem.* — 2009. — DOI 10.1016/j.jssc.2009.03.003.
83. Polian A., Chervin J. C., Munsch P. et al. α -boron at very high pressure: structural and vibrational properties // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2008. — 121. — P. 042017(4)
84. Fujii Y., Mori Y., Nishii T. et al. X-ray diffraction study of α -boron up to 106 GPa // *Book Abstr. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conf., Catania, Sicily, Italy, 17–21 Sept., 2007.* — Catania, Italy, 2007. — P. 0311.

85. Sanz D. N., Loubeyre P., Mezouar M. Equation of state and pressure induced amorphization of beta-boron from X-ray measurements up to 100 GPa // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — **89**, N 24. — P. 245501(4).
86. Le Godec Y., Kurakevych O. O., Munsch P. et al. Equation of state of orthorhombic boron, γ -B₂₈ // *Solid State Comm.* — 2009. — DOI 10.1016/j.ssc.2009.05.025.
87. Shishonok E. M., Taniguchi T., Watanabe K. et al. Raman investigations of be-doped cubic boron nitride // *J. Wide Bandgap Mater.* — 2002. — **10**, N 1. — P. 53—70.
88. Balmain W. H. Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen // *J. Prakt. Chem.* — 1842. — **27**, N 1. — S. 422—430.
89. Pease R. An X-ray study of boron nitride // *Acta Crystallogr.* — 1952. — **5**, N 3. — P. 356—361.
90. Reich S., Ferrari A. C., Arenal R. et al. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride // *Phys. Rev. B.* — 2005. — **71**, N 20. — P. 20520 1—12.
91. Laubengayer A. W., Hurd D. T., Newkirk A. E. et al. Boron. I. Preparation and properties of pure crystalline boron // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1943. — **65**. — P. 1924—1931.
92. Ploog K., Schmidt H., Amberger E. et al. B₄₈B₂C₂ and B₄₈B₂N₂, two non-metal borides with structure of so-called I-tetragonal boron // *J. Less Com. Met.* — 1972. — **29**. — P. 161—169.
93. Will G., Kossobutzki K. H. X-ray-diffraction analysis of B₅₀C₂ and B₅₀N₂ crystallizing in tetragonal boron lattice // *J. Less Com. Met.* — 1976. — **47**. — P. 33—38.
94. Condon J. B., Holcombe C. E., Johnson D. H. et al. The kinetics of the boron plus nitrogen reaction // *Inorg. Chem.* — 1976. — **15**, N 9. — P. 2173—2179.
95. Saitoh H., Yoshida K., Yarbrougha W. A. Crystal structure of new composition boron-rich boron nitride using Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* — 1992. — **8**, N 1. — P. 8—11.
96. Hubert H., Garvie L. A. J., Buseck P. R. et al. High-pressure, high-temperature syntheses in the B—C—N—O system. I. Preparation and characterization // *J. Solid State Chem.* — 1997. — **133**. — P. 356—364.
97. Solozhenko V. L., Le Godec Y., Kurakevych O. O. Solid-state synthesis of boron subnitride, B₆N: myth or reality? // *C. R. Chimie.* — 2006. — **9**, N 11—12. — P. 1472—1475.
98. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O. New boron subnitride B₁₃N₂: HP-HT synthesis, structure and equation of state // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2008. — **121**. — P. 062001 1—7.
99. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. К вопросу о фазовых соотношениях в системе В—ВН при высоких давлениях и температурах // *Сверхтв. материалы.* — 2009. — № 1. — С. 3—10.
100. Solozhenko V. L., Hausermann D., Mezouar M. et al. Equation of state of wurtzitic boron nitride to 66 GPa // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — **72**, N 14. — P. 1691—1693.
101. Datchi F., Dewaele A., Godec Y. L. et al. Equation of state of cubic boron nitride at high pressures and temperatures // *Phys. Rev. B.* — 2007. — **75**, N 21. — P. 214104.
102. Solozhenko V. L., Will G., Elf F. Isothermal compression of hexagonal graphite-like boron nitride up to 12 GPa // *Solid State Comm.* — 1995. — **96**, N 1. — P. 1—3.
103. Aselage T. L., Tallant D. R., Emin D. Isotope dependencies of Raman spectra of B₁₂As₂, B₁₂P₂, B₁₂O₂, and B_{12+x}C_{3-x}: Bonding of intericosahedral chains // *Phys. Rev. B.* — 1997. — **56**, N 6. — P. 3122—3129.
104. Jansson U., Carlsson J.-O. Chemical vapour deposition of boron carbides in the temperature range 1300—1500 K and at a reduced pressure // *Thin Solid Films.* — 1985. — **124**, N 2. — P. 101—107.
105. Lowell C. E. Solid solution of boron in graphite // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1967. — **50**, N 3. — P. 142—144.
106. Jones L. E., Thrower P. A. Influence of boron on carbon-fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior // *Carbon.* — 1991. — **29**, N 2. — P. 251—269.
107. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D. et al. Superconductivity in diamond // *Nature.* — 2004. — **428**, N 6982. — P. 542—545.
108. Solozhenko V. L., Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S. Synthesis of bulk superhard semiconducting B—C material // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — **85**, N 9. — P. 1508—1510.
109. Ottaviani B., Derre A., Grivei E. et al. Boronated carbons: structural characterization and low temperature physical properties of disordered solids // *J. Mater. Chem.* — 1998. — **8**, N 1. — P. 197—203.
110. Serin V., Brydson R., Scott A. et al. Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy // *Carbon.* — 2000. — **38**, N 4. — P. 547—554.

111. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Kuznetsov A. Y.* Raman scattering from turbostratic graphite-like BC₄ under pressure // *J. Appl. Phys.* — 2007. — **102**, N 6. — P. 063509.
112. *Zinin P. V., Ming L. C., Kudryashov I. et al.* Pressure- and temperature-induced phase transition in the B—C system // *J. Appl. Phys.* — 2006. — **100**, N 1. — P. 013516.
113. *Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Дубровинская Н. А., Дубровинский Л. С.* Синтез сверхтвердых композитов в системе В—С // *Сверхтв. материалы.* — 2006. — № 5. — С. 3—8.
114. *Moussa J. E., Cohen M. L.* Constraints on T_c for superconductivity in heavily boron-doped diamond // *Phys. Rev. B.* — 2008. — **77**, N 6. — P. 064518.
115. *Calandra M., Mauri F.* High- T_c Superconductivity in superhard diamondlike BC₅ // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — **101**, N 1. — P. 016401 1—4.
116. *Dubrovinskaia N., Wirth R., Wosnitza J. et al.* An insight into what superconducts in polycrystalline boron-doped diamonds based on investigations of microstructure // *Proc. Nat. Ac. Sci.* — 2008. — **105**, N 33. — P. 11619—11622.
117. *Соложенко В. Л., Куракевич А. А.* О фазовых превращениях турбостратных фаз системы В—С—N при высоких давлениях и комнатной температуре // *Сверхтв. материалы.* — 2004. — № 4. — С. 35—41.
118. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O.* Reversible pressure-induced structure changes in turbostratic BN—C solid solutions // *Acta Crystallogr. B* — 2005. — **61**. — P. 498—503.
119. *Thevenot F.* Boron carbide — a comprehensive review // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 1990. — **6**, N 4. — P. 205—225.
120. *De With G.* High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models // *J. Mater. Sci.* — 1984. — **19**, N 2. — P. 457—466.
121. *Nelmes R. J., Loveday J. S., Wilson R. M. et al.* Observation of inverted-molecular compression in boron carbide // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — **74**, N 12. — P. 2268.
122. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Solozhenko E. G. et al.* Equation of state of graphite-like BC // *Solid State Comm.* — 2006. — **137**, N 5. — P. 268—271.
123. *Gurr G. E., Montgomery P. W., Knutson C. D. et al.* The crystal structure of trigonal diboron trioxide // *Acta Crystallogr. B.* — 1970. — **26**. — P. 906—915.
124. *Prewitt C. T., Shannon R. D.* Crystal structure of a high-pressure form of B₂O₃ // *Ibid.* — 1968. — **24**. — P. 869—874.
125. *Mackenzie J. D., Claussen W. F.* Crystallization and phase relations of boron trioxide at high pressures // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1961. — **44**, N 2. — P. 79—81.
126. *Brazhkin V. V., Katayama Y., Inamura Y. et al.* Structural transformations in liquid, crystalline, and glassy B₂O₃ under high pressure // *JETP Letters.* — 2003. — **78**, N 6. — P. 393—397.
127. *Муханов В. А., Куракевич А. А., Соложенко В. Л.* К вопросу о твердости оксида бора (III) // *Сверхтв. материалы.* — 2008. — № 1. — С. 94—96.
128. *Higashi I., Kobayashi M., Bernhard J. et al.* Crystal structure of B₆O // *AIP Conf. Proc.* — 1991. — **231**. — P. 201—204.
129. *Hubert H., Garvie, L. A. J., Devouard B. et al.* High-pressure, high-temperature synthesis and characterization of boron suboxide (B₆O) // *Chem. Mater.* — 1998. — **10**, N 6. — P. 1530—1537.
130. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Bouvier P.* First and second order Raman scattering of B₆O // *J. Raman Spectr.* — 2009. — DOI 10.1002/jrs.2243.
131. *Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В.* Синтез субоксида бора B₆O при давлениях до 1 ГПа // *Сверхтв. материалы.* — 2005. — № 3. — С. 14—18.
132. *Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Turkevich V. Z. et al.* Phase Diagram of the B—B₂O₃ System at 5 GPa: Experimental and theoretical studies // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — **112**, N 21. — P. 6683—6687.
133. *Hall H. T.* Periodic compounds: Syntheses at high pressures and temperatures // *Science.* — 1965. — **148**, N 3675. — P. 1331—1333.
134. *Hall H. T., Compton L. A.* Group IV analogs and high pressure, high temperature synthesis of B₂O // *Inorg. Chem.* — 1965. — **4**, N 8. — P. 1213—1218.
135. *Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Лате К.* К вопросу о синтезе графитоподобного B₂O // *Сверхтв. материалы.* — 2006. — № 3. — С. 80—81.
136. *Nieto-Sanz D., Loubeyre P., Crichton W. et al.* X-ray study of the synthesis of boron oxides at high pressure: phase diagram and equation of state // *Phys. Rev. B.* — 2004. — **70**. — P. 214108 1—6.

137. He D. W., Zhao Y. S., Daemen L. et al. Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride // Appl. Phys. Lett. — 2002. — **81**, N 4. — P. 643—645.
138. Montigaud H., Tanguy B., Demazeau G. et al. Graphitic form of C_3N_4 through the solvothermal route // C. R. Acad. Sci. Fasc. B. — 1997. — **325**, N 4. — P. 229—234.
139. Montigaud H., Tanguy B., Demazeau G. et al. Solvothermal synthesis of the graphitic form of C_3N_4 as macroscopic sample // Diamond Relat. Mater. — 1999. — **8**, N 8—9. — P. 1707—1710.
140. Solozhenko V. L., Solozhenko E. G., Zinin P. V. et al. Equation of state and phase stability of turbostratic carbon nitride // J. Phys. Chem. Solids. — 2003. — **64**, N 8. — P. 1265—1270.
141. Redemann C. E., Lucas H. J. Some derivatives of cyameluric acid and probable structures of melam, melem and melon // J. Amer. Chem. Soc. — 1940. — **62**. — P. 842—846.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 10.03.09