

В. Л. Соложенко, А. А. Куракевич (г. Париж)

А. Р. Оганов (г. Цюрих)

### О твердости новой фазы бора — ромбического $\gamma$ -B<sub>28</sub>

*Исследована твердость новой фазы высокого давления бора — ромбического  $\gamma$ -B<sub>28</sub>. Согласно полученным данным,  $\gamma$ -B<sub>28</sub> имеет максимальную (~ 50 ГПа) твердость среди известных кристаллических модификаций бора.*

**Ключевые слова:** ромбический бор, твердость.

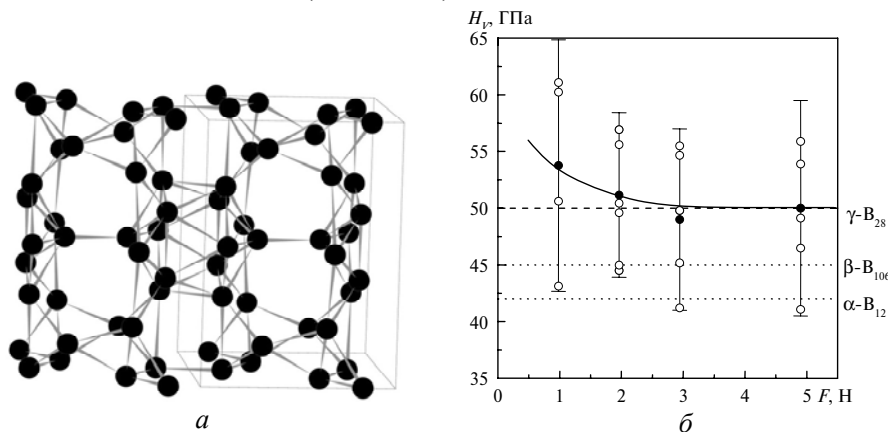
Среди 16 полиморфных модификаций бора, упоминавшихся в литературе [1], во-видимому, только три отвечают чистому элементу: ромбоэдрическая низкотемпературная фаза  $\alpha$ -B<sub>12</sub> [2], ромбоэдрическая высокотемпературная фаза низкого давления  $\beta$ -B<sub>106</sub> [3] и тетрагональная высокотемпературная фаза  $t$ -B<sub>192</sub> [4]. Недавно была синтезирована новая фаза высокого давления бора — ромбический  $\gamma$ -B<sub>28</sub> [5]. Структура этой фазы (рисунок, а) была установлена в [5] с помощью расчетов *ab initio* в рамках эволюционного алгоритма USPEX [6]. На настоящий момент твердость измерена только для  $\alpha$ -B<sub>12</sub> ( $H_V = 42$  ГПа [7]) и  $\beta$ -B<sub>106</sub> ( $H_V = 45$  ГПа [8]), и полученные экспериментальные значения находятся в хорошем соответствии с величинами 39,2 и 43,8 ГПа, рассчитанными авторами в рамках термодинамической модели твердости [9, 10]. В настоящей работе была впервые измерена твердость поликристаллического ромбического  $\gamma$ -B<sub>28</sub>.

В качестве исходного материала при синтезе  $\gamma$ -B<sub>28</sub> был использован высококристаллический  $\beta$ -B<sub>106</sub> (99,995 % (ат.)). Синтез проводили в многопуансонном двухступенчатом аппарате (1000-тонный пресс Max Voggenreiter / Walker модуль) при давлениях 15—20 ГПа и температурах 1800—2000 К в течение 10—30 мин. Для изоляции образца от элементов ячейки высокого давления использовали капсулы из пиролитического нитрида бора, который не взаимодействует с кристаллическим бором при температурах ниже 2000 К [11]. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (TEXT 3000, INEL) и элементного анализа (SX-50 Camebax, Cameca), полученные образцы представляют собой кристаллический  $\gamma$ -B<sub>28</sub> (ромбическая сингония, пространственная группа *Rnm*,  $a = 5,054$  Å,  $b = 5,612$  Å,  $c = 6,966$  Å), не содержащий посторонних примесей.

Твердость по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера Duramin-20 (Struers) при нагрузках  $F$  от 1 до 20 Н и времени индентирования 20 с. При каждой нагрузке наносили не менее четырех отпечатков на расстоянии ~ 200 мкм друг от друга. При  $F > 10$  Н появление больших трещин и сколов отпечатка не позволяло корректно оценить значения твердости.

Согласно полученным данным (см. рисунок, б), поликристаллический  $\gamma$ -B<sub>28</sub> имеет твердость 50(11) ГПа, что заметно выше твердости других модификаций бора [7, 8] и хорошо согласуется с величиной 48,8 ГПа, рассчитанной в

рамках термодинамической модели твердости [9, 10]. Таким образом, новая фаза высокого давления  $\gamma$ -B<sub>28</sub> имеет максимальную величину твердости в ряду известных кристаллических модификаций бора, что обусловлено ее максимальной плотностью (2,544 г/см<sup>3</sup>).



Кристаллическая структура  $\gamma$ -B<sub>28</sub> (а) и зависимость твердости этой фазы от нагрузки (б). В структуре новой фазы центры тяжести икосаэдров B<sub>12</sub> и гантелей B<sub>2</sub> образуют структуру типа NaCl [5].

Авторы благодарны Дж. Чену (Jiuhua Chen) и Я.-Ж. Ма (Yanzhang Ma), которые независимо синтезировали  $\gamma$ -B<sub>28</sub> и участвовали в расшифровке структуры этой фазы, а также выражают признательность Agence Nationale de la Recherche (грант ANR-05-BLAN-0141) и Swiss National Science Foundation (гранты 200021-111847/1 и 200021-116219) за финансовую поддержку.

1. Douglas B. E., Ho S.-M. Structure and chemistry of crystalline solids. — New York: Springer, 2006. — 346 p.
2. Decker B. F., Kasper J. S. The crystal structure of a simple rhombohedral form boron // Acta Cryst. — 1959. — **12**. — P. 503—506.
3. Hoard J. L., Sullenger D. B., Kennard C. H. L., Hughes R. E. The structure of beta-rhombohedral boron // J. Solid State Chem. — 1970. — **1**, N 2. — P. 268—277.
4. Vlasse M., Naslain R., Kasper J. S., Ploog K. Crystal structure of tetragonal boron related to  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> // Ibid. — 1979. — **28**, N 3. — P. 289—301.
5. Oganov A. R., Chen J., Gatti C. et al. Ionic high-pressure form of elemental boron // Nature. — 2008. — manuscript 2007-01-00879, in press — P. 1—4.
6. Oganov A. R., Glass C. W. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary algorithms: Principles and applications // J. Chem. Phys. — 2006. — **124**. — P. 244704.
7. Amberger E., Stumpf W. Boron // Gmelin handbook of inorganic chemistry. — Berlin: Springer-Verlag, 1981. — P. 112—238.
8. Bolmgren H., Lundström T., Okada S. Structure refinement of the boron suboxide B<sub>6</sub>O by the Rietveld method // Boron-Rich Solids: Proc. AIP Conf. — New York: American Institute of Physics, 1991. — Vol. 231. — P. 197—200.
9. 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. — DOI: 10.1080/08957950802429052 (manuscript GHPR343073). — P. 1—7.
10. 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—22.
11. Solozhenko V. L., Le Godec Y., Kurakevych O. O. Solid-state synthesis of boron subnitride, B<sub>6</sub>N: myth or reality? // C. R. Chimie. — 2006. — **9**, N 11—12. — P. 1472—1475.

LPMTM—CNRS, Université Paris Nord  
Department of Materials, ETH Zürich

Поступило 06.10.08