

УДК 548.1

V. L. Solozhenko

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,

Villetaneuse, France

vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Про кристалічну структуру надтвердого кубічного BC_2N

Кристалохімічним аналізом і точними розрахунками механічних властивостей нещодавно запропонованого кубічного алмазоподібного BC_2N показано, що ця гіпотетична фаза не має відношення до експериментально синтезованого кубічного BC_2N .

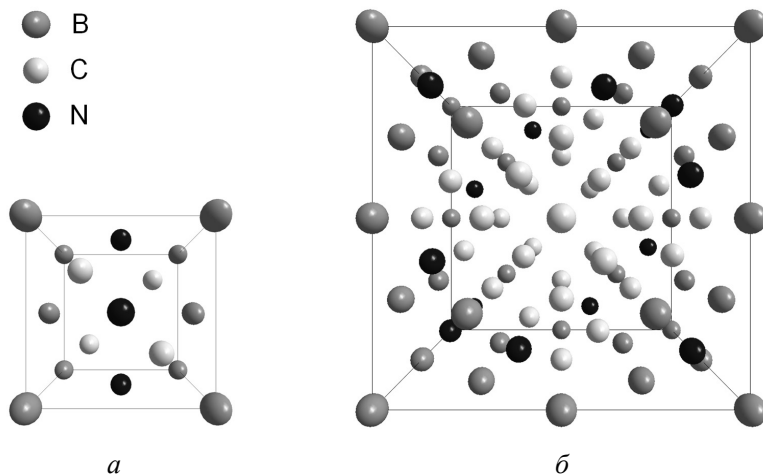
Ключові слова надтверді фази $B-C-N$, структура, твердість, модулі пружності.

На рубежі тисячоліть кубічний BC_2N ($c-BC_2N$) – потрійна сполука, склад якої подібний і до алмазу, і до BN , було синтезовано за тиску вище 18 ГПа і за температур вище 2200 К за допомогою прямого твердофазного перетворення графітоподібного $(BN)_{0,5}C_{0,5}$ [1]. Незалежна від навантаження твердість за Віккерсом $c-BC_2N$ становить 76(4) ГПа [2], що робить його другою після алмазу найтвердішою фазою та членом сімейства надтвердих матеріалів. За атмосферного тиску в середовищі аргону $c-BC_2N$ залишається стабільним до 1800 К [3], тобто характеризується значно вищою термічною стабільністю, ніж полікристалічний алмаз з таким ж розміром зерен.

Восьмиатомну кубічну елементарну комірку зі структурою сфалериту з параметром ґратки $a = 3,642(2)$ Å, де атоми В, С і N рівномірно розподілені по ґратці, було запропоновано як кристалічну структуру синтезованого $c-BC_2N$ [1]. Пізніше на основі розрахунків з перших принципів було рекомендовано кілька теоретичних структур [4–6], аналіз яких дозволяє віддати перевагу структурі “низької щільності”, запропонованій в [6] (рисунк, *a*), яка характеризується відсутністю зв’язків С–С, В–В і N–N і добре узгоджується з наявними експериментальними даними, зокрема щодо механічних властивостей (твердість і модулі пружності).

Зовсім недавно Wang та ін. [7] заявили, що ними було виявлено досі невідому кубічну структуру алмазоподібного BC_2N ($dia-BC_2N$). 64-атомна елементарна комірка гіпотетичного $dia-BC_2N$ з параметром ґратки $a = 7,216$ Å (просторова група $P-43m$) характеризується наявністю зв’язків С–С та міс-

тять вбудовану вуглецеву надструктуру (рисунок, б), що суперечить експериментальним даним [1]. Заявлена твердість за Віккерсом 77 ГПа для гіпотетичного *dia*-BC₂N була передбачена авторами роботи [7] за допомогою емпіричної “мікроскопічної” моделі твердості [8], яка не є надійною у випадку надтвердих сполук легких елементів [9]. Для таких сполук найкраще використовувати термодинамічну модель, засновану на термодинамічних властивостях і кристалічній структурі [10], оскільки вона демонструє дивовижну узгодженість з доступними експериментальними даними [11].



Кристалічні структури кубічного BC₂N [1] (а) та гіпотетичного *dia*-BC₂N [7] (б).

Наша оцінка *dia*-BC₂N в рамках термодинамічної моделі показує, що ця гіпотетична фаза повинна мати твердість за Віккерсом ~ 66 ГПа (таблиця). Ще менше значення твердості 50 ГПа було отримано для *dia*-BC₂N за допомогою моделі Ляхова–Оганова [12], яка враховує топологію кристалічної структури, міцність ковалентного зв’язку та ступінь іонності. У таблиці представлено твердість, а також модуль об’ємної деформації, зсуву та Юнга і коефіцієнт Пуассона *dia*-BC₂N порівняно з відповідними експериментальними значеннями для кубічного BC₂N. Легко помітити, що механічні властивості цих двох фаз кардинально відрізняються, що однозначно вказує на те, що гіпотетичний *dia*-BC₂N не має нічого спільного з експериментально синтезованим кубічним BC₂N.

Механічні властивості кубічного BC₂N [1] і гіпотетичного *dia*-BC₂N [7]: твердість за Віккерсом H_V , модуль об’ємної деформації B , модуль зсуву G , модуль Юнга E і коефіцієнт Пуассона ν

Надтверді сполуки	H_V , ГПа		B , ГПа		G_V , ГПа	E , ГПа	ν
	T	LO	B_0	B_V			
Кубічний BC ₂ N	76(4) [1, 2]		282(15) [1] 259(22) [13]		238(8) [13]	557 [pw]	0,171 [pw]
<i>dia</i> -BC ₂ N	66 [pw]	50 [pw]	397 [pw]	392 [7]	439 [7]	959 [pw]	0,092 [pw]

Примітка. T – термодинамічна модель [10]; LO – модель Ляхова–Оганова [12]; B_0 розраховано за термодинамічною моделлю; E і ν розраховано з використанням ізотропного наближення; pw – дана робота.

ПОДЯКИ

Автор висловлює вдячність професору Х. Лю за надання CIF-файлу гіпотетичного алмазоподібного BC_2N і професору А. Р. Оганову за плідну дискусію та цінні зауваження.

V. L. Solozhenko
LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,
Villetaneuse, France
On crystal structure of superhard cubic BC_2N

Crystal chemistry analysis and accurate calculations of the mechanical properties of the recently proposed cubic diamondlike BC_2N indicate that this hypothetical phase is not related to the experimentally synthesized cubic BC_2N .

Keywords: *superhard B-C-N phases, structure, hardness, elastic moduli.*

1. Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D.C. Synthesis of superhard cubic BC_2N . *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78, no. 10. P. 1385–1387.
2. Solozhenko V.L., Dub S.N., Novikov N.V. Mechanical properties of cubic BC_2N , a new superhard phase. *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10, no. 12. P. 2228–2231.
3. Solozhenko V.L. High-pressure synthesis of novel superhard phases. *Comprehensive Hard Materials* / eds. V.K. Sarin and C.E. Nebel. Elsevier, 2014. P. 641–652.
4. Tateyama Y., Ogitsu T., Kusakabe K., Tsuneyuki S., Itoh S. Proposed synthesis path for heterodiamond BC_2N . *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55, no. 16. P. R10161–R10164.
5. Sun H., Jhi S.-H., Roundy D., Cohen M.L., Louie S.G. Structural forms of cubic BC_2N . *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64. P. 094108.
6. Kim E., Pang T., Utsumi W., Solozhenko V.L., Zhao Y. Cubic phases of BC_2N : A first-principles study. *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75, no. 18. art. 184115.
7. Wang X., Wang Y., Zhang M., Liu H. Superhard BC_2N in cubic diamondlike structure. *Phys. Rev. B.* 2023. Vol. 107, no. 13, art. 134101.
8. Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 93–106.
9. Solozhenko V.L., Matar S.F. Prediction of novel ultrahard phases in the B–C–N system from first principles: Progress and problems. *Materials.* 2023. Vol. 16, no. 2. art. 886.
10. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 6. P. 368–378.
11. Matar S.F., Solozhenko V.L. Crystal chemistry and ab initio prediction of ultrahard rhombohedral B_2N_2 and BC_2N . *Solid State Sci.*, 2021. Vol. 118. art. 106667.
12. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO_2 . *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84, no. 9. art. 092103.
13. Tkachev S.N., Solozhenko V.L., Zinin P.V., Manghnani M.H., Ming L.C. Elastic moduli of the superhard cubic BC_2N phase by Brillouin scattering. *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68, no. 5. art. 052104.

Надійшов до редакції 07.06.23

Після доопрацювання 14.06.23

Прийнятий до опублікування 14.06.23