

Одержання, структура, властивості

УДК 541.16

S. F. Matar¹, V. L. Solozhenko^{2,*}

¹Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

²LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,
Villetaneuse, France

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Надтверді гексагональні sp^3 -зв'язані політипи BN і BC_2N з кристалохімії та перших принципів

У рамках кристалохімічного підходу запропоновано нові гексагональні ($P6_3/mc$) sp^3 -зв'язані політипи BN (4H, 6H і 8H) і потрійний BC_2N за допомогою раціоналізованих замінів C на B і N у гексагональному вуглецевому алотропі C_8 (4C вуглець) з топологією cfc та виконано розрахунки їхніх основних станів на основі теорії функціонала густини. Встановлено, що всі нові фази є когезійними і механічно (константи пружності) та динамічно (фононні зонні структури) стабільними. Згідно із сучасними моделями твердості нові фази було визнано надтвердими з твердістю за Віккерсом вище 50 ГПа. Їхні електронні зонні структури демонструють ізоляційну поведінку з великими забороненими зонами.

Ключові слова: політипи BN, BC_2N , теорія функціонала густини, кристалічна структура, твердість, фонони, зонні структури.

ВСТУП

Властивості алмазу, зокрема його виняткова твердість, але відносно низька термічна стабільність, спонукали до численних експериментальних і теоретичних досліджень, спрямованих на пошук заміників алмазу як в абразивах та інструментах, так і в електроніці та інших сферах застосування. У цьому відношенні найбільш перспективним є пошук нових бінарних і потрійних надтвердих тугоплавких фаз сполук легких елементів (особливо в системі B–C–N) [1, 2].

Алмаз зустрічається у двох формах: у звичайній кубічній ($Fd-3m$) і відносно рідкісній гексагональній ($P6_3/mmc$) (так званий “лонсдейліт”), які називаються 3C і 2H політипами відповідно. З точки зору топології ці політипи називають **dia** та **lon** [3].

Для карбіду кремнію (SiC) відома величезна кількість політипових кристалічних структур, найвідомішим з яких є **cfc** 6H ($P6_3/mc$) “муасаніт”. Топологія **cfc** також прийнята гексагональним алотропом вуглецю C_8 , так званим

“вуглецем 4C” [4], який використовували для створення нових структур BN і BC₂N.

BN є ізоелектронним із двома атомами вуглецю BN(8e) ≡ 2C(8e) (e = електрон) і, як відомо, існує в чотирьох поліморфних модифікаціях: двох графітоподібних, гексагональної (*P6₃/mm*) (hBN) і ромбоєдричної (*R3m*) (rBN), і двох щільних, кубічної (*F-43m*) (cBN) і вюрцитної (*P6₃/mc*) (wBN), які є близькими аналогами основних алотропів вуглецю (гексагональний і ромбоєдричний графіт, алмаз і лондейліт). BN також є ізоелектронним з SiC: BN(8e) ≡ SiC(8e). Вісім електронів належать до зовнішніх оболонок, тобто $2s^2, 2p^n$ для елементів другого періоду B, C, N ($n = 1, 2$ і 3 відповідно) і $3s^2, 3p^2$ для елемента третього періоду Si.

Слід зазначити, що для нітриду бору відомі переважно sp^2 -зв'язані політипи, які характеризуються різними послідовностями укладання шарів (наприклад, *AA'AA'* для гексагонального BN, *ABCABC* для ромбоєдричного BN тощо), причому кожен шар складається з плоскої мережі шестикутників B₃N₃ ([5] і посилання там). Що стосується sp^3 -зв'язаних політипів BN, то відповідні дані в літературі дуже обмежені. Утворення слідів політипу 4H під час фазового перетворення wBN у cBN за високих тисків і високих температур спостерігали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії загартованих зразків [6]. Було здійснено деякі спроби розрахувати електронні властивості та властивості ґратки деяких sp^3 -зв'язаних політипів BN методом молекулярної динаміки [7, 8], але автори не змогли оцінити механічні властивості змодельованих гіпотетичних політипів.

У даній роботі повідомлено результати щодо нових гексагональних sp^3 -зв'язаних політипів BN та BC₂N із топологією **cfc**. Структури нових фаз, що базуються на кристалохімічній “інженерії”, підкріплено даними щодо їхньої стабільності, механічних і динамічних властивостей, а також електронних зонних структур, усі розраховані в рамках квантової механіки теорії функціонала густини (ТФГ) [9, 10].

МЕТОДИКА ОБЧИСЛЕНЬ

Усі розроблені схеми структур було піддано необмеженим геометричним релаксаціям атомних положень і сталих ґратки аж до основних станів, що характеризуються мінімальними енергіями. Протокол складається з послідовних ітераційних циклів зі збільшенням точності *k*-сітки зони Бріллюена у зворотній решітці. Розрахунки проводили з використанням пакета моделювання Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) на основі плоскої хвилі ТФГ [11, 12]. Для атомних потенціалів використовували метод доповненої хвилі проектора [12, 13]. Ефекти обміну і кореляційні ефекти розглядали в рамках схеми узагальненої градієнтної апроксимації (УГА) [14]. Тестові розрахунки з гібридним функціоналом HSE06 [15] не дали кращих результатів, ніж УГА. Релаксацію атомів до геометрії основного стану було виконано за допомогою алгоритму спряженого градієнта [16]. Для оптимізації геометрії та енергетичних розрахунків використовували метод тетраєдрів Блехля [17] з поправками за схемою Метфесселя та Пакстона [18]. Для апроксимації інтегралів зворотного простору зони Бріллюена використовували спеціальну вибірку з *k* точок [19]. Для кращої надійності було проведено оптимізацію структурних параметрів разом із послідовними самоузгодженими циклами зі збільшенням *k*-сітки, поки сили на атоми не становили менше 0,02 eV/Å, а компоненти напруги становили менше 0,003 eV/Å³.

Механічну стійкість і твердість оцінювали за розрахованими константами пружності [20, 21]. Для перевірки динамічної стабільності нових фаз було розраховано зонні структури дисперсії фононів. Фононні моди було обчислено з урахуванням гармонічної апроксимації кінцевими зміщеннями атомів навколо їхніх положень рівноваги, щоб отримати сили з підсумовування по різних конфігураціях. Фононні дисперсійні криві вздовж зони Бріллюена було отримано за допомогою коду інтерфейсу “Phonopy” [22]. Ескізи кристалічної структури та проєкції густини заряду було створено за допомогою графічної програми VESTA [23]. Електронні зонні структури та щільності станів було отримано за допомогою повнопотенційного методу розширеної сферичної хвилі на основі розрахунків з перших принципів з використанням тієї ж схеми УГА, що й вище [24].

КРИСТАЛОХІМІЯ

Октакарбон C_8 із топологічною структурою **cfc** (рис. 1, *a*) належить до гексагональної просторової групи $P6_3/mmc$ (№ 194) з двома різними чотирьохкратними позиціями Уайкоффа для вуглецю. Розраховані параметри структури C_8 (табл. 1) добре узгоджуються з літературними даними [4], наведеними в дужках. Лонсдейліт C_4 (топология **lon**), що кристалізується в тій же просторовій групі, має одну чотирьохкратну позицію вуглецю, $(4f) 2/3, 1/3, 0,06250$, з параметрами решітки $a = 2,52 \text{ \AA}$ і $c = 4,12 \text{ \AA}$ [25]. Розрахована усереднена по атому енергія когезії C_8 така ж сама, як і для алмазу та лонсдейліту, тобто $E_{\text{ког}}/\text{атом} = -2,49 \text{ eV}$. В обох просторових групах міжатомна відстань $d(C-C)$ однакова, $1,54 \text{ \AA}$.

Проста попередня схема заміщення, заснована на високосиметричній структурі з В за $4a$ і N за $4f$, призвела до енергетично несприятливої конфігурації через наявність зв’язків В–В і N–N. Потім було проведено опис структури в просторовій групі нижчої симетрії P_63mc , № 186 (та сама просторова група, що й у wBN), що привело до чотирьох двохкратних атомних положень $2a$ і $2b$ (див. табл. 1, другий стовпець). У результаті для цього структурного шаблону було знайдено однакову когезійну енергію та близькі параметри решітки, що тепер дозволяє займати місця заміщення В та N, уникаючи несприятливих зв’язків між атомами однакової хімічної природи. Отримана структура BN з чотирма формульними одиницями (Z) в елементарній комірці показана на рис. 1, *б*; параметри структури наведено в табл. 2; єдина міжатомна відстань $d(B-N) = 1,56 \text{ \AA}$. Ця відстань більша за відстань $d(C-C)$ у C_8 через більший радіус атома В ($0,83 \text{ \AA}$) порівняно з атомом С ($0,77 \text{ \AA}$); зауважимо, що $r(N) = 0,75 \text{ \AA}$. Як і C_8 , отриманий 4Н BN належить до просторової групи P_63mc і топології **cfc**.

Більш детальне вивчення дозволило встановити зв’язок з карбідом кремнію. Відомо, що SiC має політипи 4Н, 6Н і 8Н, що характеризуються 4, 6 і 8 шарами вздовж гексагонального вертикального напрямку (рис. 2, *б–г* для BN). Тоді поточна розрахована структура BN є політипом 4Н, що кристалізується в просторовій групі P_63mc . У цьому контексті було розраховано гіпотетичні політипи BN 6Н і 8Н. У другому і третьому стовпцях табл. 2 наведено параметри гексагональної решітки основного стану рівноваги a і c , а також позиції атомів запропонованих політипів 6Н і 8Н. Відповідні структури зображено на рис. 1, *в, г*. За даними останнього рядку табл. 2 всі три політипи є значною мірою когезивними та мають близькі значення $E_{\text{ког}}/\text{ат}$. Аналіз топології привів до оригінальної топології **efd**; шестишаровий політип SiC/*chcchc* (c і h вказують на природу шару) для 6Н BN і тип “восьмишаровий політип

$SiC/chcchc$ ” для 8H BN, тобто відрізняється від **cfc**, який визначає C_8 і 4H BN. Проте всі політипи BN структурно пов’язані.

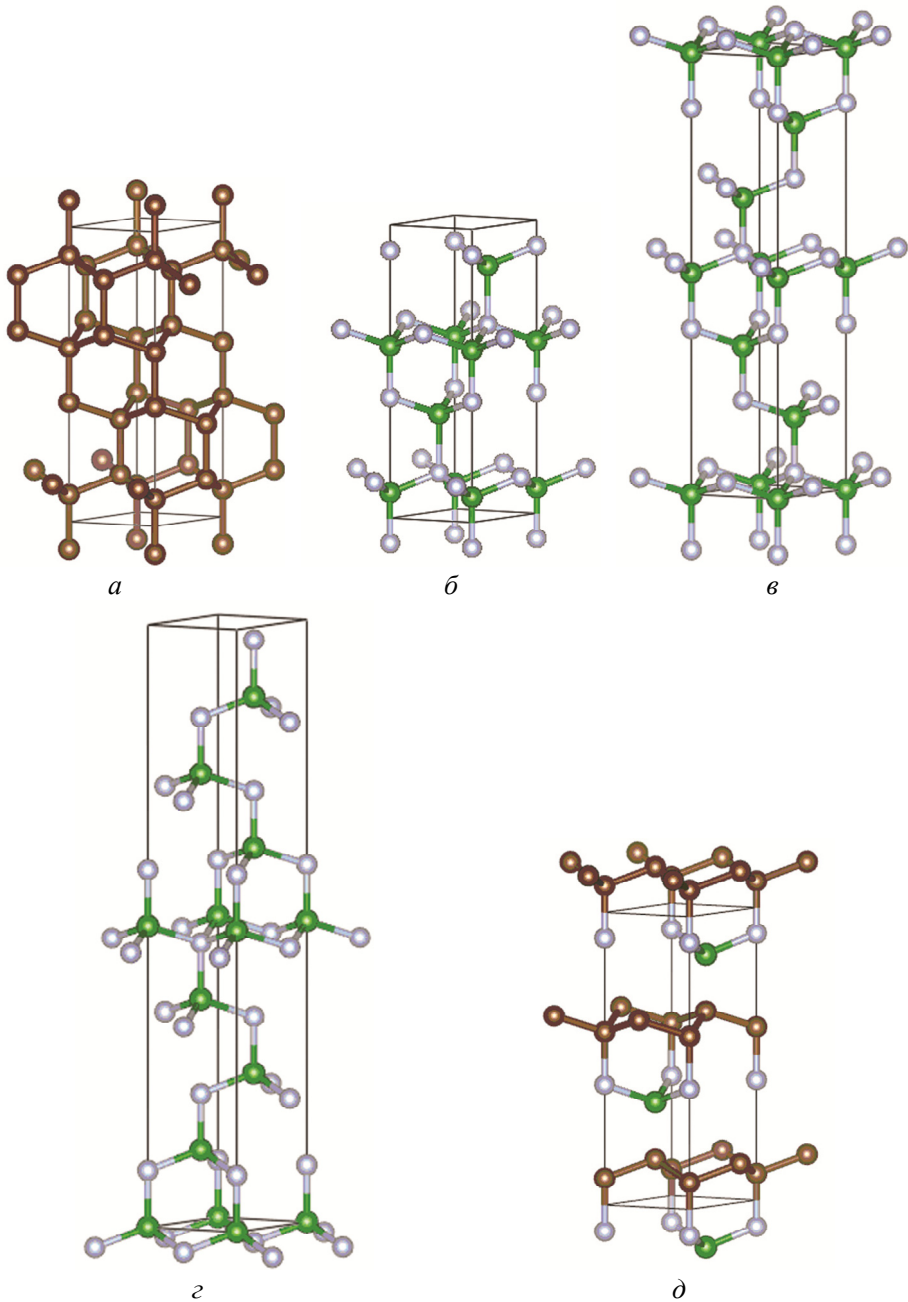


Рис. 1. Схеми кристалічних структур **cfc** C_8 (а), 4H (б), 6H (в) і 8H (г) політипів BN та гексагонального BC_2N (д); зелені, коричневі та сірі сфери відповідають атомам B, C та N.

Що стосується потрійної сполуки B–C–N, то після синтезу під високим тиском кубічної BC_2N у 2001 році [26] за допомогою теоретичних розрахунків передбачено ромбічні та тригональні структури цієї сполуки [27]. У цій роботі було зроблено заміни в структурі політипу 4H BN, уникаючи зв’язків

B–B та/або N–N і віддаючи перевагу зв'язкам C–C і B–N. З дотриманням цих правил структуру з такими зв'язками (див. рис. 1, д) було отримано після релаксації геометрії за основною енергією, а відповідні параметри наведено в останньому стовпці табл. 2. Міжатомні відстані розподіляються в діапазоні від 1,51 Å (C–N) до 1,61 Å (B–C). Структура виявилася стабільною з когезійною енергією між політипами C₈ і BN.

Таблиця 1. Параметри кристалічної структури шаблонного гексагонального C₈ (топология cfc) у двох просторових групах

	<i>P6₃/mmc</i> (№ 194)*	<i>P6₃mc</i> (№ 186)
<i>a</i> , Å	2,512 (2,512)	2,505
<i>c</i> , Å	8,295 (8,266)	8,338
<i>V</i> _{комірка} , Å ³	45,24 (45,21)	45,31
<i><V</i> _{атом} <i>></i> , Å ³	5,66 (5,66)	5,66
Найкоротша відстань <i>d–d</i> , Å	1,54 (1,54)	1,54
Атомні позиції	C1 (4e) 0, 0, 0,093 (<i>z</i> = 0,093) C2 (4f) ⅔, ⅓, 0,156 (<i>z</i> = 0,155)	C1 (2a) 0, 0, 0,0934 C2 (2a) 0, 0, 0,9070 C3 (2b) ⅔, ⅓, 0,156 C4 (2b) ⅓, ⅔, 0,6558
<i>E</i> _{заг} , eB	–72,68	–72,68
<i>E</i> _{ког} /атом, eB	–2,49	–2,49

*Значення в дужках – літературні дані [4].

Таблиця 2. Параметри кристалічної структури гексагональних (*P6₃mc*, № 186) політипів BN та BC₂N

	4H BN (<i>Z</i> = 4)	6H BN (<i>Z</i> = 6)	8H BN (<i>Z</i> = 8)	BC ₂ N (<i>Z</i> = 2)
<i>a</i> , Å	2,545	2,547	2,548	2,525
<i>c</i> , Å	8,363	12,529	16,693	8,413
<i>V</i> _{комірка} , Å ³	46,94	70,39	93,84	46,47
Найкоротша відстань <i>d–d</i> , Å	1,56 (B–N)	1,56 (B–N)	1,56 (B–N)	1,51 (C–N) 1,54 (C–C) 1,56 (B–N) 1,62 (B–C)
Атомні позиції	B1 (2a) 0, 0, 0,0934 B2 (2b) ⅔, ⅓, 0,3440 N1 (2a) 0, 0, 0,9068 N2 (2b) ⅓, ⅔, 0,6558	B1 (2a) 0, 0, 0,4999 B2 (2b) ⅓, ⅔, 0,1666 B3 (2b) ⅓, ⅔, 0,8326 N1 (2a) 0, 0, 0,3743	B1 (2a) 0, 0, 0,00021 B2 (2b) ⅓, ⅔, 0,2499 B3 (2b) ⅓, ⅔, 0,6249 B4 (2b) ⅓, ⅔, 0,8755	B (2b) ⅔, ⅓, 0,3461 N (2a) 0, 0, 0,9113 C1 (2a) 0, 0, 0,0915 C2 (2b) ⅓, ⅔, 0,6512 N2 (2b) ⅓, ⅔, 0,0419 N1 (2a) 0, 0, 0,0938 N3 (2b) ⅓, ⅔, 0,7080 N2 (2b) ⅓, ⅔, 0,3442 N3 (2b) ⅓, ⅔, 0,7185 N4 (2b) ⅓, ⅔, 0,9690
<i>E</i> _{заг} , eB	–69,62	–104,46	–139,29	–69,75
<i>E</i> _{ког} /атом, eB	–2,65	–2,66	–2,65	–2,39

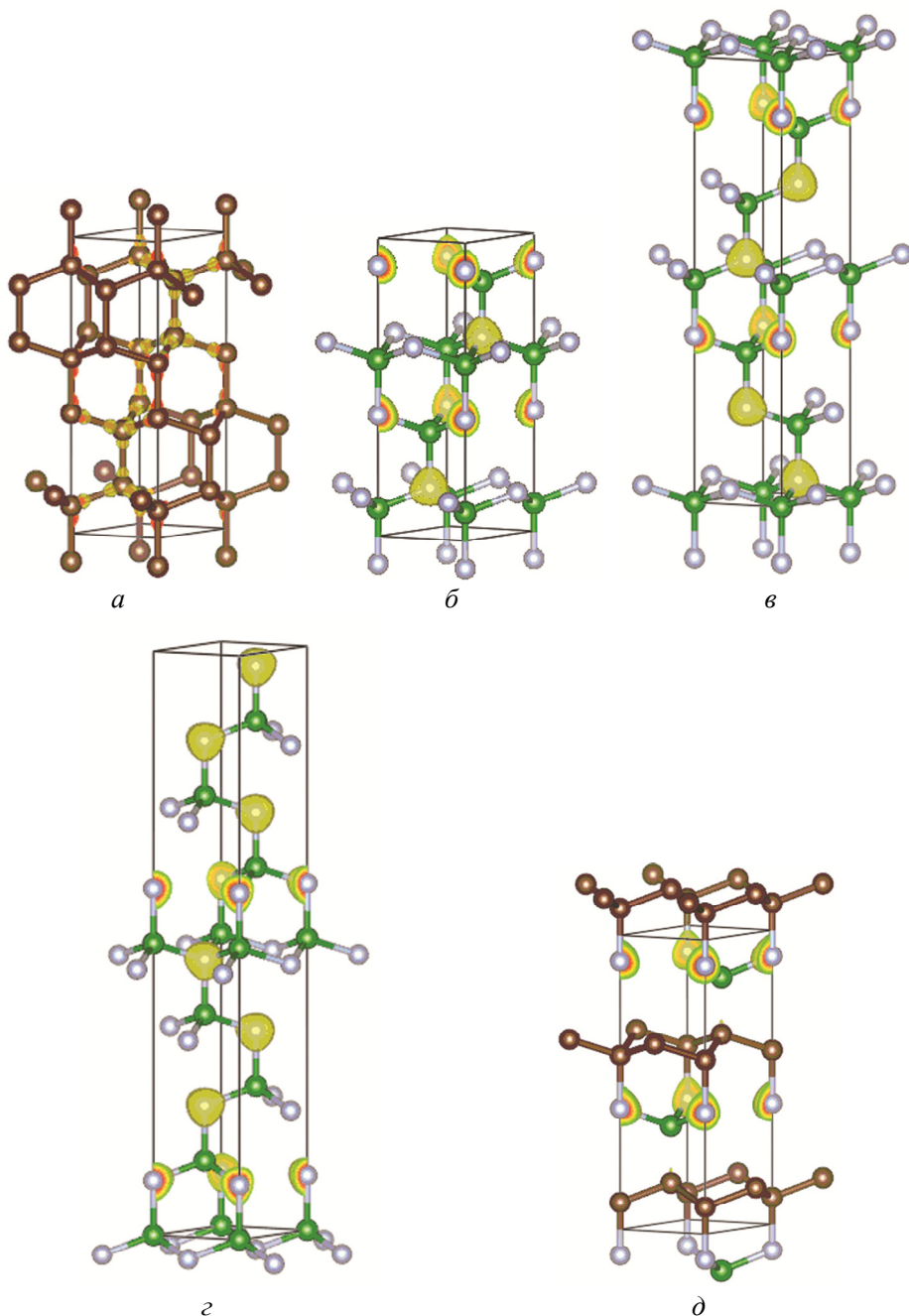


Рис. 2. Проекції щільності заряду (об'єми жовтого кольору) політипів BN **cfc** C8 (а), 4Н (б) і 6Н (в), 8Н (г) і гексагонального BC₂N (д); зелені, коричневі та сірі сфери відповідають атомам В, С та N.

ЩІЛЬНІСТЬ ЗАРЯДУ

Взаємозв'язок електронної та кристалічної структури можна додатково проілюструвати проекціями щільності заряду об'ємами жовтого кольору навколо атомів, показаними на рис. 2. C₈ показує тетраедричну (sp^3) форму навколо вуглецевих центрів, що відповідає ковалентній природі зв'язків,

подібно до алмазу. Значні зміни спостерігали для політипів BN: 4Н, 6Н і 8Н (див. рис. 2, б-г), де заряди в основному зосереджені на атомах азоту через вищу електронегативність N ($\chi = 3,04$) порівняно з В ($\chi = 2,03$), що приводить до полярного ковалентного зв'язку В–N. У потрійному BC₂N присутність вуглецю з проміжною електронегативністю ($\chi_C = 2,55$) трохи зменшує цю поведінку зі зміщенням зарядових оболонок у бік С (див. рис. 2, д, е).

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Пружні константи та модулі пружності

Константи пружності було розраховано за допомогою виконання кінцевих спотворень решітки навколо положень рівноваги. Розраховані набори пружних констант C_{ij} (i та j відповідають напрямкам) наведено в табл. 3. Усі значення C_{ij} додатні. Пружні константи C_8 мають найбільші значення, близькі до алмазу [28]. Структурно пов'язані нові політипи BN, а також wBN демонструють тенденцію до зменшення значень C_{ij} . Потім механічні властивості визначали за модулями всебічного стиску B і зсуву G , отриманими за допомогою усереднення пружних констант. Автори використали метод Фойгта, заснований на однорідній деформації (пор. оригінальні [20] і сучасні [21] публікації). Чотири сполуки можна відрізнити від модулів всебічного стиску B_V та зсуву G_V , отриманих із рівнянь, що відповідають гексагональній системі [20]:

$$B_V = 1/9 \{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}\},$$

$$G_V = 1/30 \{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}\}.$$

В останньому стовпці табл. 3 наведено отримані значення B_V і G_V , серед яких найбільші має C_8 , вони є близькі до прийнятих значень для алмазу: $B_V = 445$ ГПа і $G_V = 550$ ГПа [28]. Три політипи BN мають близькі значення менші, ніж C_8 , це підкреслює подібність їхніх структур, що відрізняються все більшим розширенням. Модулі всебічного стиску та зсуву потрійних компонентів ближчі до C_8 , тому їх позначають як гетероалмази. Очікується, що такі тенденції відобразатимуть властивості твердості.

Таблиця 3. Константи пружності, модулі всебічного стиску B_V та зсуву G_V нових фаз (усі значення в ГПа)

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B_V	G_V
cfc C_8 ^{#194}	1167	127	39	1269	520	471	446	518
wBN ^{#186}	963	144	61	1064	406	337	397	390
4H BN ^{#186}	939	154	71	1032	393	347	389	392
6H BN ^{#186}	945	143	73	1022	401	349	388	395
8H BN ^{#186}	933	166	77	1008	383	339	390	382
<i>h</i> -BC ₂ N ^{#186}	1048	128	46	1110	460	397	405	450

Твердість

Чотири сучасні теоретичні моделі [29–32] було використано для прогнозування твердості за Віккерсом H_V . Термодинамічна (Т) модель [29], яка базується на термодинамічних властивостях і кристалічній структурі, яка загалом добре узгоджується з експериментом і тому рекомендована для оцінки твердості надтвердих і надтвердих фаз. Значення твердості за Віккерсом і

об'ємних модулів, розрахованих за допомогою цієї моделі, підсумовано в табл. 4. Модель Ляхова–Оганова (LO) [30] враховує топологію кристалічної структури, силу ковалентного зв'язку, ступінь іонності та спрямованість; емпіричні моделі Мажника–Оганова (МО) [31] і Chen–Niu (CN) [32] базуються на пружних властивостях, а саме на модулях всебічного стиску та зсуву. Як було показано раніше [2], у випадку надтвердих сполук легких елементів модель Ляхова–Оганова дає дещо занижені значення твердості, тоді як емпіричні моделі не є надійними. Тріщиностійкість K_{Ic} оцінювали за моделлю Мажника–Оганова [31]. Значення твердості, отримані за допомогою всіх чотирьох моделей, наведено в табл. 5 разом з іншими механічними властивостями.

Таблиця 4. Твердість за Віккерсом H_V і модулі всебічного стиску B_0 , розраховані в рамках термодинамічної моделі твердості [29]

	Просторова група	$a = b$, Å	c , Å	ρ , г/см ³	H_V , ГПа	B_0 , ГПа
Алмаз	$Fd-3m$	3,56661 ^a		3,517	98	445 ^b
Лонсдейліт	$P6_3/mmc$	2,5221 ^c	4,1186 ^c	3,516	97	443
cfc C ₈ ^{#194}	$P6_3/mmc$	2,5115	8,2824	3,527	98	446
wBN ^{#186}	$P6_3/mc$	2,5505 ^d	4,2100 ^d	3,475	54	373 ^e
4H BN ^{#186}	$P6_3/mc$	2,5454	8,3653	3,512	56	380
6H BN ^{#186}	$P6_3/mc$	2,5470	12,529	3,513	56	380
8H BN ^{#186}	$P6_3/mc$	2,5477	16,693	3,513	56	380
<i>h</i> -BC ₂ N ^{#186}	$P6_3/mc$	2,5254	8,4133	3,491	67	402

^a[33]

^b[28]

^c[34]

^d[35]

^e[36]

Таблиця 5. Механічні властивості: твердість за Віккерсом H_V , модуль всебічного стиску B , модуль зсуву G , модуль Юнга E , коефіцієнт Пуассона ν і тріщиностійкість (K_{Ic})

	H_V , ГПа				B , ГПа		G_V , ГПа	E^e , ГПа	ν^e	K_{Ic}^c , МПа·м ^{1/2}
	T ^a	LO ^b	MO ^c	CN ^d	B_0^a	B_V				
Алмаз	98	90	100	93	445 ^f		530 ^f	1138	0,074	6,4
Лонсдейліт	97	90	99	94	443	432	521	1115	0,070	6,2
cfc C ₈ ^{#194}	98	90	97	96	446	446	518	1122	0,081	6,4
wBN ^{#186}	54	50	72	65	373 ^g	390	397	889	0,120	5,1
4H BN ^{#186}	56	51	70	69	380	389	392	880	0,123	5,1
6H BN ^{#186}	56	51	71	71	380	388	395	884	0,120	5,0
8H BN ^{#186}	56	51	67	69	380	390	382	865	0,131	5,5
<i>h</i> -BC ₂ N ^{#186}	67	56	83	78	402	405	450	985	0,095	5,4

^aТермодинамічна модель [29]

^bМодель Ляхова–Оганова [30]

^cМодель Мажника–Оганова [31]

^dМодель Chen–Niu [32]

^eЗначення E та ν розраховані із застосуванням ізотропного наближення

^f[24]

^gЕкспериментальне значення $B_0 = 375(9)$ ГПа [36]

Твердість і механічні властивості **cfc** C_8 , як і очікувалося, близькі до алмазу і лонсдейліта. Відповідні значення для нових політипів BN значно нижчі і знаходяться на рівні механічних властивостей вюрцитного нітриду бору, а щільність, твердість і модулі пружності практично однакові для всіх трьох політипів. Що стосується гексагонального BC_2N , то він за механічними властивостями також займає проміжне положення між політипами C_8 і BN, маючи твердість на 12 % меншу, ніж у експериментально синтезованого кубічного BC_2N [26], і на 7 % нижчу за розрахункові значення H_V гіпотетичних ромбічного і тригонального BC_2N [2].

ДИНАМІЧНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ФОНОНІВ

Фононні зонні структури

Відповідний критерій фазової стабільності може бути отриманий з динамічних властивостей, похідних з фононних мод. Потім було розраховано енергії фононів $E = \hbar\omega$ (де \hbar – приведена постійна Планка, а ω – частота фононів), і відповідні зонні структури було нанесено вздовж зони Бріллюена у зворотному просторі. Розраховано фонони для C_8 , BC_2N і 4H BN; останній представляє всі три політипи BN.

На рис. 3 показано відповідні зонні структури. Смуги розвиваються вздовж основних ліній (горизонтальний напрямок) гексагональної зони Бріллюена (зворотний k -простір). Вертикальний напрямок показує частоти ω в терагерцах (ТГц). Існують 3N-фононні сумарні моди з трьома акустичними модами, починаючи з нульової частоти ($\omega = 0$ у точці Γ , центр зони Бріллюена), до кількох терагерц, і 3N-3 оптичні моди на частотах вище трьох. Три акустичні моди відповідають режимам жорсткого переміщення ґратки з двома поперечними модами та однією поздовжньою модою. Але немає негативних частот, що підтверджує, що алотроп вуглецю C_8 (див. рис. 3, *a*),

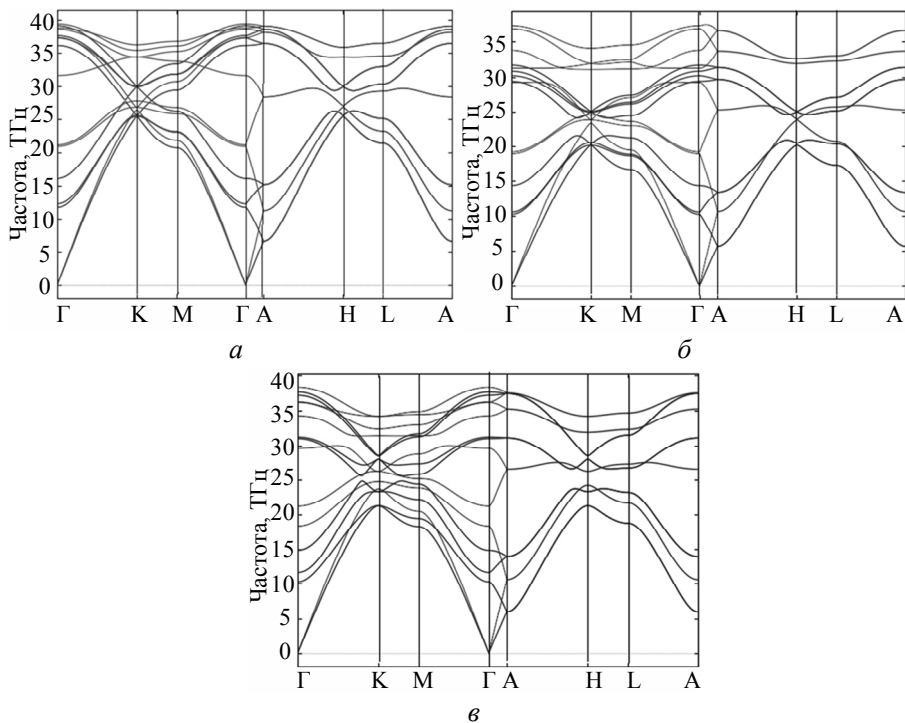


Рис. 3. Фононні зонні структури **cfc** C_8 (*a*), політипу 4H BN (*б*) і гексагонального BC_2N (*в*).

гексагональні політипи BN (див. рис. 3, б) і BC_2N (див. рис. 3, в) динамічно стабільні. У C_8 (див. рис. 3, а) найвища смуга знаходиться за частоти $\omega \sim 40$ ТГц, значення, яке спостерігали для алмазу за допомогою спектроскопії Рамана [37]. Для 4Н BN найвища смуга знаходиться на нижчій частоті ~ 38 ТГц, для BC_2N (див. рис. 3, в) введення С в решітку BN приводить до більш високого положення частотної смуги, яка досягає 40 ТГц. Такі спостереження дозволяють припустити, що BC_2N має бути ближче до C_8 , як показано вище, за механічними властивостями, а також термічними властивостями.

Термодинамічні властивості

Термодинамічні властивості нових фаз було розраховано за фононними частотами за допомогою статистичного термодинамічного наближення [38] на високоточній вибірковій сітці в зоні Бріллюена. Температурні залежності теплоємності за постійного об'єму (C_V) та ентропії (S) **сfc** C_8 , 4Н BN та гексагонального BC_2N наведено на рис. 4 у порівнянні з експериментальними даними для алмазу [39, 40] та вюрцитного BN [41]. Цілком очікувано, що термодинамічні властивості **сfc** C_8 і 4Н BN близькі до алмазу і вюрцитного BN відповідно. Що стосується гексагонального BC_2N , то його теплоємність і ентальпія, які є проміжними між C_8 і 4Н BN, дивовижно узгоджуються з експериментальними даними для wBN, але істотно відрізняються від даних для алмазу.

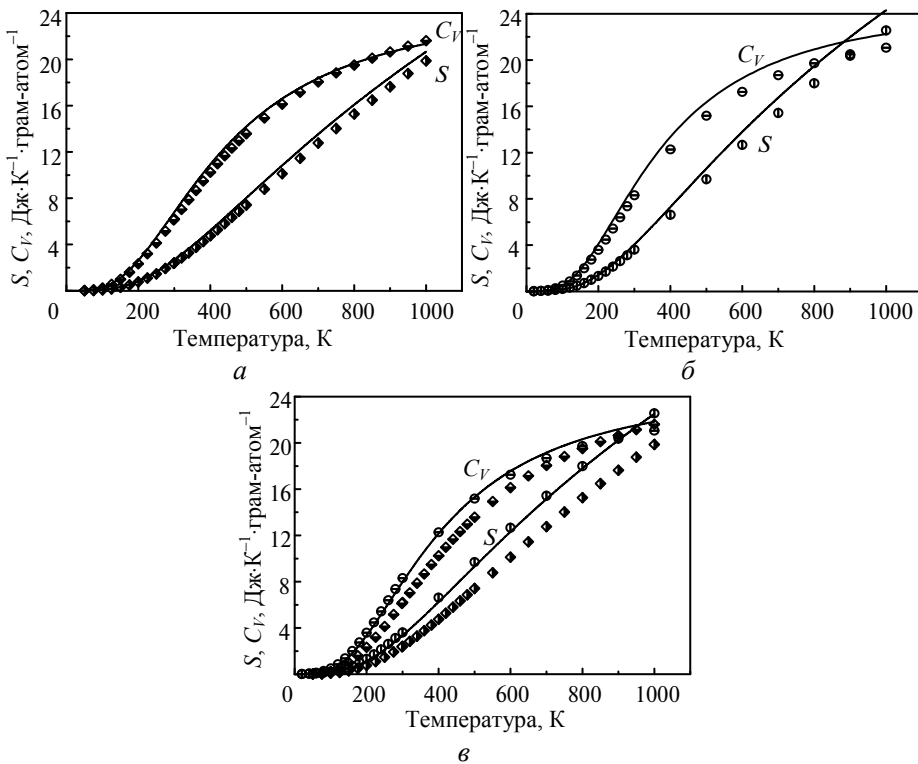


Рис. 4. Теплоємність за постійного об'єму C_V та ентропії S **сfc** C_8 (а), політипу 4Н BN (б) і гексагонального BC_2N (в) як функції температури; експериментальні дані для алмазу [39, 40] та вюрцитного BN [41] показано символами квадрат і коло відповідно.

ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ ТА ЩІЛЬНІСТЬ СТАНІВ

З використанням параметрів кристалічної ґратки (див. табл. 1, 2), електронні зонні структури та густину станів (ГС) було отримано за допомогою

повністю електронного методу розширеної сферичної хвилі на основі ТФГ [24] та УГА функціонала обміну й кореляції [14]. На лівих панелях рис. 5 показано смуги, що розвиваються вздовж основних напрямків примітивної гексагональної зони Бріллюена. Уздовж вертикальної осі у нульову енергію приймали стосовно E_V , тобто вершини валентної зони VB, яка відокремлена від зони провідності CB великою енергетичною щільною. Як і в алмазі, C_8 має ширину забороненої зони $E_g \sim 5$ eV. У BN спостерігали більшу заборонену зону $E_g \sim 6$ eV через полярний ковалентний характер, але в BC_2N ширина забороненої зони $E_g \sim 5$ eV стає ближчою до C_8 , це вказує на те, що полярна ковалентна поведінка BN (див. рис. 2) менш виражена в разі введення вуглецю в BN, і призводить до перетворення у гексагональний BC_2N .

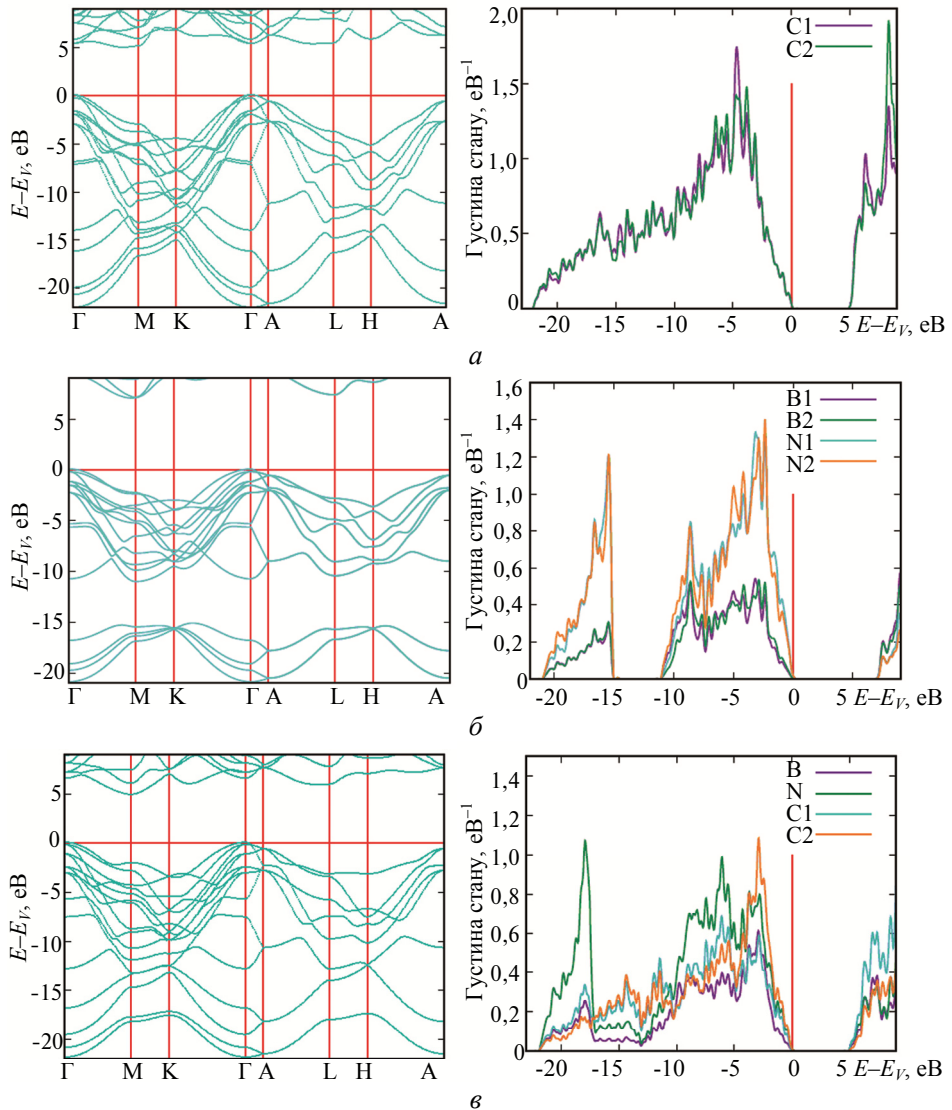


Рис. 5. Електронні зонні структури (ліворуч) і проекційна щільність станів (праворуч) C_8 (а), політипу 4H BN (б) і гексагонального BC_2N (в).

Густина станів, показана праворуч, відображає структуру смуг і надає додаткові деталі. Вісь x відповідає енергії з нульовим значенням за E_V , як зазначено

вище, а вісь у відповідає ГС в eV^{-1} . Два вуглецеві центри в C_8 (див. табл. 1) показують майже ідентичну ГС у VB, а також у СВ. Велике перенесення заряду $\text{B} \rightarrow \text{N}$ ілюструє більша інтенсивність ГС N порівняно з ГС B, а їхні подібні форми та енергетичні позиції вказують на квантове змішування між відповідними s - та p -валентними станами в енергетичних діапазонах $\{-20; -15 \text{ eV}\}$ і $\{-10; -E_V\}$ відповідно. Безперервний VB характеризує BC_2N як C_8 , тобто має підвищену ковалентність порівняно з BN через присутність C. Густина стану характеризується високою інтенсивністю $\text{N}(2s)$ за $\sim -20 \text{ eV}$ і $\text{N}(2p)$ за $\sim -7 \text{ eV}$. Квантове змішування спостерігали для всіх трьох атомних складових, відзначаючи при цьому хімічний зв'язок між ними.

ВИСНОВКИ

На основі **cfc** алотропу вуглецю C_8 нові щільні гексагональні sp^3 -зв'язані політипи BN (4H, 6H, 8H) і BC_2N запропоновано з кристалохімії та перших принципів.

Усі нові фази виявилися надтвердими, механічно та динамічно стабільними, з великою шириною забороненої зони, подібними до алмазу.

ФІНАНСУВАННЯ

Дана робота не фінансувалася із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори цієї роботи заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

S. F. Matar¹, V. L. Solozhenko²

¹Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

²LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

Superhard hexagonal sp^3 -bonded BN polytypes and BC_2N
from crystal chemistry and first principles

*In the framework of a crystallochemical approach, new hexagonal ($\text{P6}_3/\text{mc}$) sp^3 -bonded BN polytypes (4H, 6H and 8H) and ternary BC_2N were proposed by rationalized substitutions of C for B and N in hexagonal carbon allotrope C_8 (4C carbon) with **cfc** topology, and density functional theory calculations of their ground states were performed. All new phases were found to be cohesive and stable mechanically (elastic constants) and dynamically (phonon band structures). According to modern models of hardness, the new phases were recognized as superhard with Vickers hardness above 50 GPa. Their electronic band structures exhibit insulating behavior with large band gaps.*

Keywords: BN polytypes; BC_2N ; DFT; crystal structure; hardness; phonons; band structures.

1. Solozhenko V.L. High-pressure synthesis of novel superhard phases. In *Reference Collection in Materials Science and Materials Engineering. Comprehensive Hard Materials* / eds. V.K. Sarin, C.E. Nebel. Elsevier, 2014. Vol. 3. P. 641–652.
2. 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, art. 886.
3. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system. *STAM: Methods*. 2022. Vol. 2. P. 250–265.
4. Öhrström L.; O'Keeffe M. Network topology approach to new allotropes of the group 14 elements. *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. P. 343–346.
5. Gil B., Desrat W., Rousseau A., Elias C., Valvin P., Moret M., Li J., Janzen E., Edgar J.H., Cassabois G. Polytypes of sp^2 -bonded boron nitride. *Crystals*. 2022. Vol. 12, art. 782.

6. Britun V.F., Kurdyumov A.V., Petrusha I.A. Structural features of boron nitride dense phase formation from rhombohedral modification under high static pressure. *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 28. P. 6575–6581.
7. Kobayashi K., Komatsu S. First-principles study of BN, SiC, and AlN polytypes. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 77, art. 084703.
8. Kobayashi K., Komatsu S. First-principles study of 10H-BN and 10H-AlN. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009. Vol. 78, art. 044706.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
11. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, art. 11169.
12. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 59. P. 1758–1775.
13. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 50. P. 17953–17979.
14. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. The Generalized Gradient Approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
15. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, art. 219906.
16. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Numerical Recipes. Cambridge University Press: New York, 1986.
17. Blöchl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. P. 16223–16233.
18. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. P. 3616–3621.
19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special k-points for Brillouin Zone integration. *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
20. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Ann. Phys.* 1889. Vol. 274. P. 573–587.
21. Blaschke D.N. Averaging of elastic constants for polycrystals. *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 122, art. 145110.
22. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
23. Momma K., Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
24. Eyert V. Basic notions and applications of the augmented spherical wave method. *Int. J. Quantum Chem.* 2000. Vol. 77. P. 1007–1031.
25. Bundy F.P., Kasper J.S. Hexagonal diamond – A new form of carbon. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, 3437–3446.
26. Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D.C. Synthesis of superhard cubic BC₂N. *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. P. 1385–1387.
27. Mattesini M., Matar S.F. First-principles characterisation of new ternary heterodiamond BC₂N phases. *Comput. Mater. Sci.* 2001. Vol. 20. P. 107–119.
28. Brazhkin V.V., Solozhenko V.L. Myths about new ultrahard phases: Why materials that are significantly superior to diamond in elastic moduli and hardness are impossible. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, art. 130901.
29. 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. P. 368–378.
30. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO₂. *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84, art. 092103.
31. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, art. 125109.
32. Chen X-Q., Niu, H., Li, D., Li, Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics.* 2011. Vol. 19. P. 1275–1281.
33. Bindzus N., Straasø T., Wahlberg N., Becker J., Bjerg L., Lock N., Dippel A.-C., Iversen B.B. Experimental determination of core electron deformation in diamond. *Acta Crystallogr. A.* 2014. Vol. 70. P. 39–48.

34. Ownby P.D., Yang X., Liu J. Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. P. 1876–1883.
35. Kurdyumov A.V., Solozhenko V.L., Zelyavski W.B. Lattice parameters of boron nitride polymorphous modifications as a function of their crystal-structure perfection. *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 540–545.
36. Solozhenko V.L., Häusermann D., Mezouar M., Kunz M. Equation of state of wurtzitic boron nitride to 66 GPa. *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 1691–1693.
37. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature.* 1945. Vol. 155, art. 171.
38. Dove M.T. Introduction to lattice dynamics. Cambridge University Press, 1993.
39. DeSorbo W. Specific heat of diamond at low temperatures. *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 876–880.
40. Victor A.C. Heat capacity of diamond at high temperatures. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 1903–1911.
41. Solozhenko V.L., Gavrichev K.S. Thermodynamic properties of boron nitride. In *Wide Band Gap Electronic Materials* / eds. M.A. Prelas et al. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. P. 377–392.

Надійшла до редакції 29.09.23

Після доопрацювання 29.09.23

Прийнята до опублікування 02.10. 23