

# Электронные свойства и объемные модули новых полиморфов нитрида бора — гипералмазного $V_{12}N_{12}$ и простых кубических $V_{24}N_{24}$ , $V_{12}N_{12}$ фулборенитов

© В.В. Покропивный<sup>✉</sup>, В.Л. Бекенев<sup>✉</sup>

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03142 Киев, Украина

(Получена 23 мая 2005 г. Принята к печати 7 октября 2005 г.)

Методом FLAPW впервые рассчитаны энергетическая зонная структура, плотность состояний, распределение электронной плотности, уравнение состояния и объемные модули трех нитридоборных кристаллов фулборенитов:  $V_{12}N_{12}$  с алмазной решеткой и  $V_{24}N_{24}$ ,  $V_{12}N_{12}$  с простой кубической решеткой, в узлах которой расположены молекулы фулборенов —  $V_{12}N_{12}$ ,  $V_{24}N_{24}$ . Получены следующие характеристики гипералмазного  $V_{12}N_{12}$ : равновесный параметр решетки  $a = 1.1191$  нм, длина В–N-связи  $a_{BN} = 0.1405$  нм, число атомов в элементарной ячейке  $Z = 192$ , плотность  $\rho = 2.823$  г/см<sup>3</sup>, объемный модуль  $B_0 = 658$  ГПа, ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g = 3.05$  эВ. Это неизвестный ранее уникальный легкий сверхтвердый полупроводниковый фазозит с рекордным объемным модулем выше, чем у алмаза. Есть основания предполагать, что это *E*-фаза. Характеристики  $V_{24}N_{24}$  с простой кубической решеткой: равновесный параметр решетки  $a = 0.7346$  нм, длина В–N-связи  $a_{BN} = 0.1521$  нм, число атомов в элементарной ячейке  $Z = 48$ , плотность  $\rho = 2.495$  г/см<sup>3</sup>, объемный модуль  $B_0 = 367$  ГПа, ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g = 3.76$  эВ. Это гетерополярный полупроводник или диэлектрик с объемным модулем, сравнимым с объемным модулем кубического нитрида бора, а также новый нитридоборный цеолит с диаметром каналов 0.46 нм.  $V_{12}N_{12}$  с простой кубической решеткой — молекулярный полуметалл.

PACS: 71.15.Ap

## 1. Введение

Нитрид бора как изоморфный аналог углерода, кроме обычных модификаций — графитоподобной гексагональной (*h*-BN), турбоэпитаксиальной (*t*-BN), ромбоэдрической (*r*-BN), а также вюрцитной (*w*-BN) и сфалеритной (*c*-BN) [1,2], — имеет ряд других полиморфных модификаций (полиморф), приведенных в обзоре [3]. В частности, необычные полиморфы BN, промежуточные по плотности между *h*-BN ( $\rho = 2.28$  г/см<sup>3</sup>) и *c*-BN ( $\rho = 3.5$  г/см<sup>3</sup>), были синтезированы Бацановым [4], Курдюмовым [5], Акаши [6], Соколовской [7] и Вангом [8]. Однако структура их оставалась неустановленной.

Ключ к расшифровке подобных полиморфов дан в работах [9,10], в которых впервые были рассмотрены фулборены — молекулы фуллеренов  $V_{12}N_{12}$ ,  $V_{24}N_{24}$  и  $V_{60}N_{60}$  (последний — аналог бакминстерфуллерена  $C_{60}$ ), которые служат строительными блоками фулборенитов — кристаллов с простой кубической (ПК), гранецентрированной кубической (ГЦК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и алмазной решетками. Успешность этого подхода продемонстрирована в работе [11], в которой было показано, что давно известный так называемый кубический графит — кристалл с простой кубической решеткой, в узлах которой расположены молекулы фуллерена  $C_{24}$  (ПКФ- $C_{24}$ ). Очевидно, что эта фаза не единственная, т.е. могут существовать и другие аллотропы углерода и полиморфы нитрида бора. Это дало толчок к теоретическим исследованиям и предсказанию свойств

таких фаз. В частности, методом FLAPW была рассчитана электронная структура фуллеритов  $C_8@C_{20}$  [12]<sup>1</sup>, ПКФ- $C_{24}$  [13].

Недавно в масс-спектрах нитрида бора, расплавленного в дуговом разряде, были обнаружены молекулы фулборена  $V_{24}N_{24}$  [14], предсказанные в работах [9,10] (рис. 1). Очевидно, что, как и в случае фуллеренов, синтез таких фулборенов в опытных количествах и кристаллов из них — это лишь дело времени, что служит стимулом для их получения и исследования.

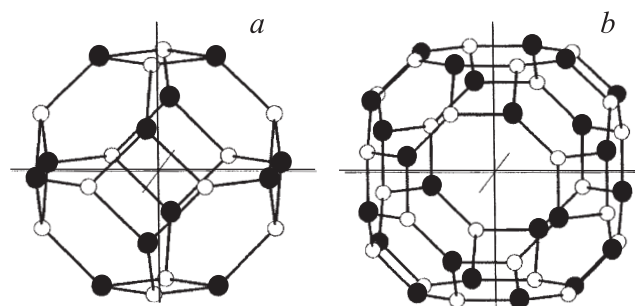


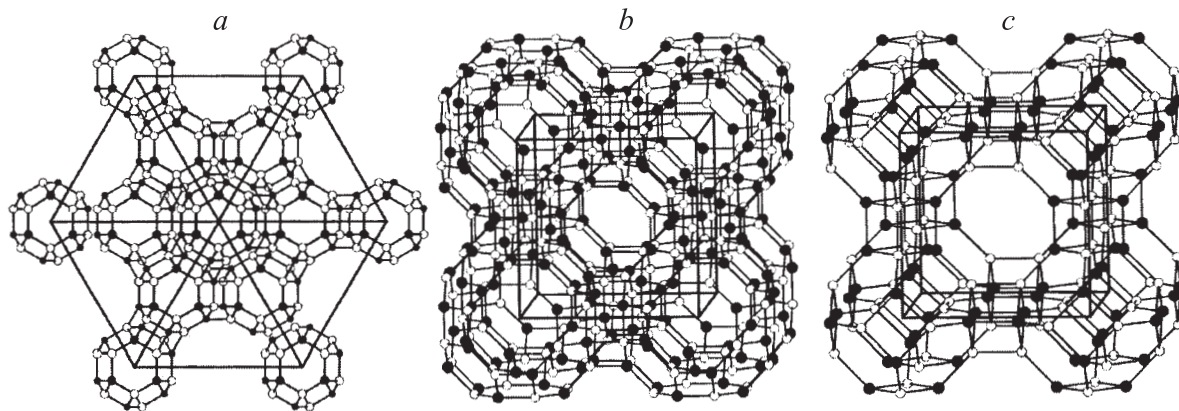
Рис. 1. Молекулы фулборенов: *a* —  $V_{12}N_{12}$ , *b* —  $V_{24}N_{24}$ .

Цель данной работы — расчет электронных свойств гипералмазного фулборенита ГЦК- $V_{12}N_{12}$  и фулборенитов ПКФ- $V_{24}N_{24}$ , ПКФ- $V_{12}N_{12}$  с простой кубической решеткой (рис. 2).

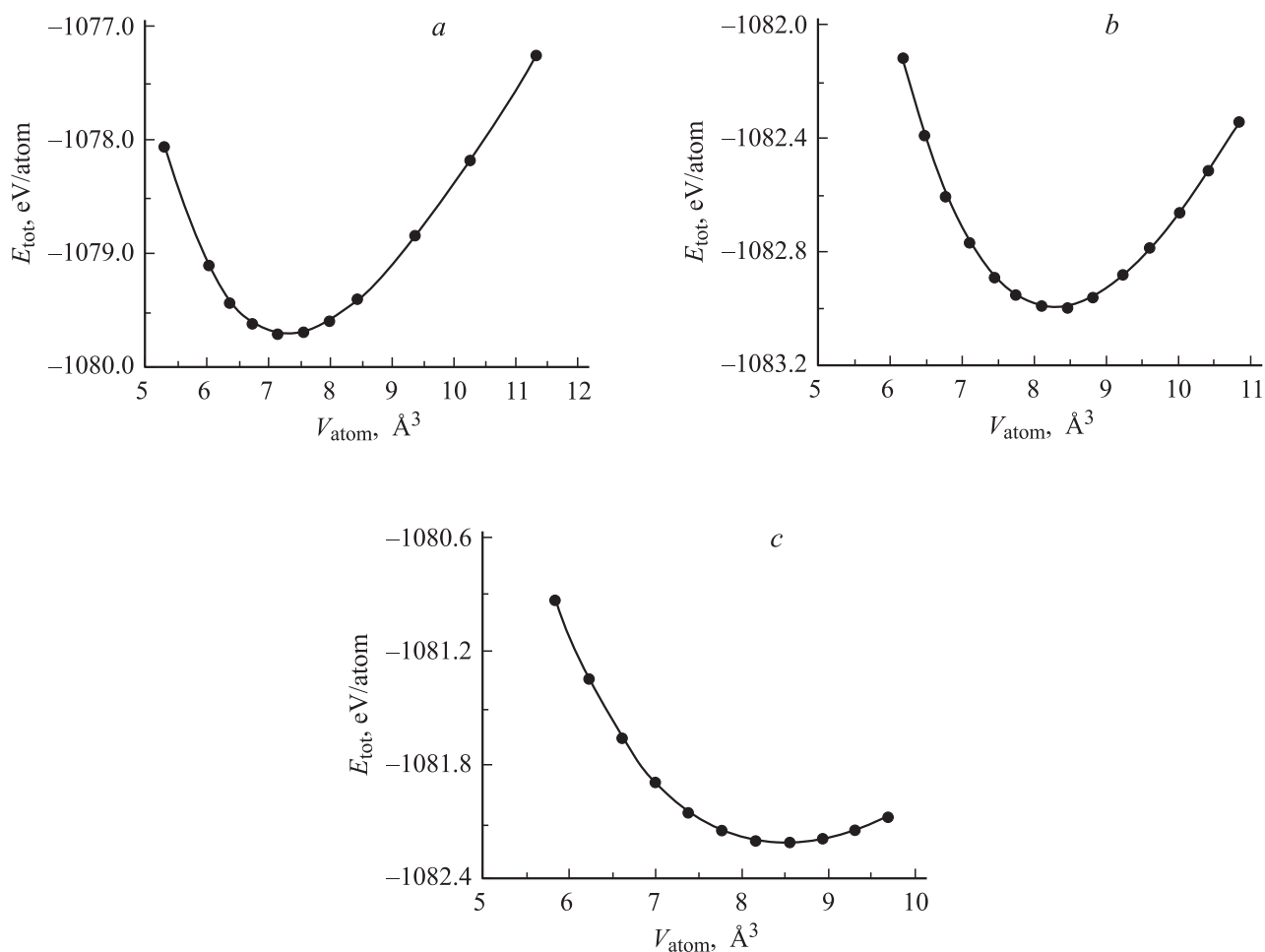
<sup>1</sup> Так авторы [12] обозначают соединения кластера  $C_8$  и 8 кластеров  $C_{20}$  в элементарную ячейку  $C_8@C_{20}$ . Знак @ обозначает соединение одного кластера внутри другого, а подчеркнутое @ — наружное соединение.

<sup>✉</sup> E-mail: pokr@ipms.kiev.ua

<sup>✉</sup> E-mail: bekenev@ipms.kiev.ua



**Рис. 2.** Элементарные ячейки: *a* — гипералмазного фулборенита  $GA\Phi-B_{12}N_{12}$  в проекции на плоскость (111); простых кубических фулборенитов: *b* —  $PK\Phi-B_{24}N_{24}$ , *c* —  $PK\Phi-B_{12}N_{12}$ . В вершинах куба (выделен толстыми линиями) расположены фулборены.



**Рис. 3.** Зависимость полной энергии от атомного объема для фулборенитов: *a* —  $GA\Phi-B_{12}N_{12}$ , *b* —  $PK\Phi-B_{24}N_{24}$ , *c* —  $PK\Phi-B_{12}N_{12}$ .

## 2. Методика расчетов

Расчеты полной энергии проводили линейризованным методом присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FLAPW) [15]. Для обменно-корреляцион-

ного потенциала использовали обобщенно-градиентное приближение [16]. Радиус *muffin-tin* сфер во всех вариантах расчета равнялся 1.2 и 1.1 а.е. для бора и азота соответственно. Секулярная матрица была порядка 2100–2200. Интегрирование по зоне Бриллюэна

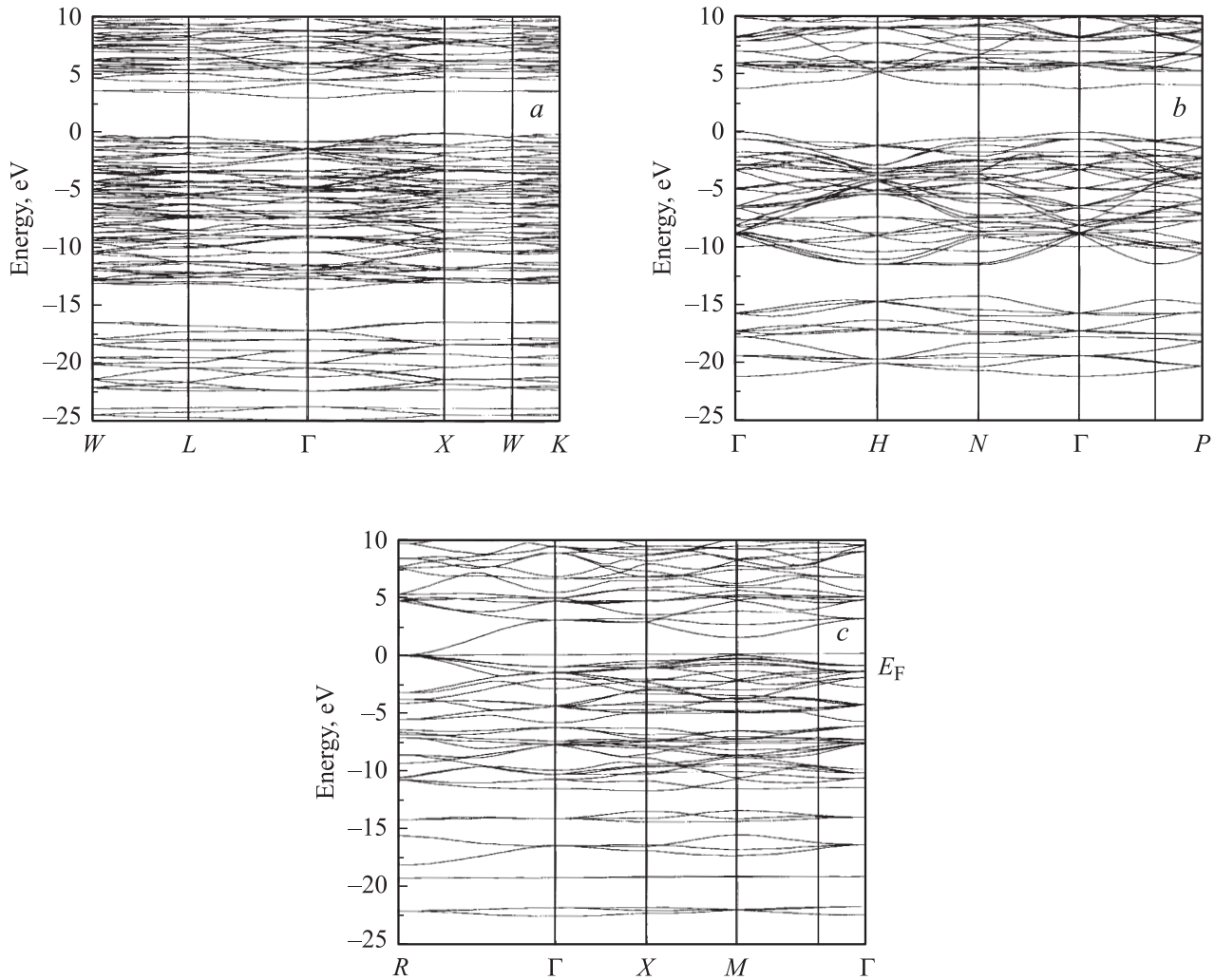


Рис. 4. Зонная структура фулборенитов: *a* — ГАФ-В<sub>12</sub>Н<sub>12</sub>, *b* — ПКФ-В<sub>24</sub>Н<sub>24</sub>, *c* — ПКФ-В<sub>12</sub>Н<sub>12</sub>,  $E_F$  — уровень Ферми.

проводили обобщенным методом тетраэдров [17] с использованием 56 точек в неприводимой части зоны. Релаксацию положений атомов не проводили.

Поскольку длины связей  $a_{\text{ВН}}$  и постоянные решеток заранее неизвестны, их находили из результатов расчета зависимости полной энергии кристалла от объема, минимум которой соответствует равновесному состоянию. Равновесный объем элементарной ячейки, объемный модуль и его производную по давлению определяли, аппроксимируя полученную зависимость полной энергии от объема уравнением Мурнагана [18].

Приведем индексы пространственных групп симметрии и координаты атомов базиса для рассмотренных кристаллов:

— ПКФ-В<sub>12</sub>Н<sub>12</sub> —  $Pm-3$ , № 200 согласно [19], индекс Вискоффа —  $12k$ , В(0.0, 0.13060, 0.31530) и N(0.0, -0.31530, 0.13060);

— ПКФ-В<sub>24</sub>Н<sub>24</sub> —  $I432$ , № 211 согласно [19], индекс Вискоффа —  $24i$ , В(0.75, 0.39645, 0.89645) и N(0.75, 0.10355, 0.60355);

— ГАФ-В<sub>12</sub>Н<sub>12</sub> —  $Fd-3$ , № 203 согласно [19], индекс Вискоффа —  $24g$ , В(-0.375, 0.30253, 0.03624) и N(-0.28624, 0.30253, 0.125).

### 3. Результаты и анализ

Результаты расчетов представлены на рис. 3–6 и в таблице.

На рис. 3 представлены кривые полной энергии. Наличие минимума на этих кривых является необходимым условием механической стабильности данных кристаллов.

Для равновесного параметра решетки рассчитаны энергетическая зонная структура (рис. 4), полная и парциальные плотности состояний (рис. 5) и карты распределения электронной плотности в ряде плоскостей (рис. 6). Начало отсчета энергии совмещено с энергией верхнего занятого уровня.

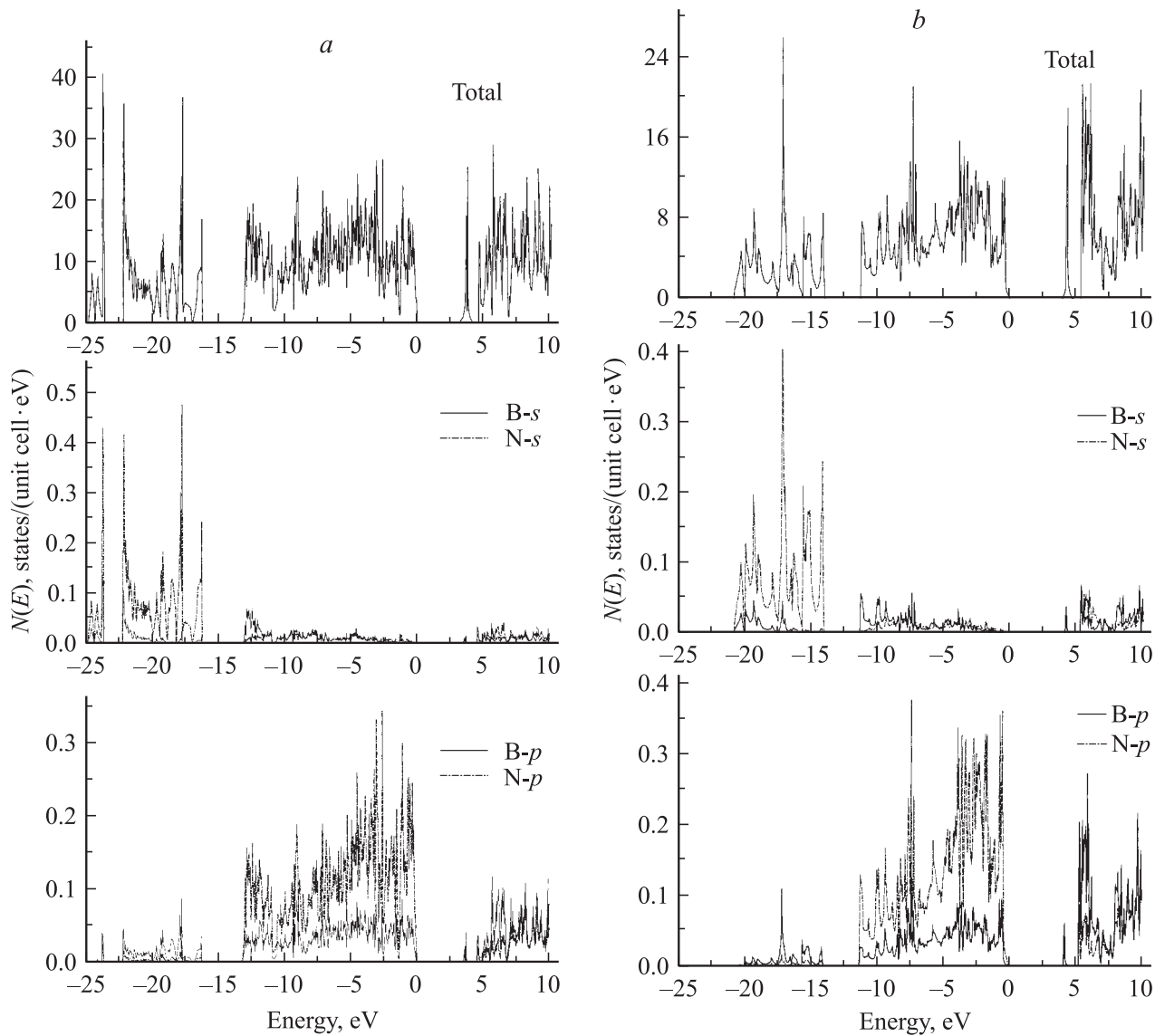


Рис. 5. Полная и парциальные плотности состояний в фулборенидах: *a* — ГАФ- $B_{12}N_{12}$ , *b* — ПКФ- $B_{24}N_{24}$ , *c* — ПКФ- $B_{12}N_{12}$ .

#### 4. ГАФ- $B_{12}N_{12}$

Элементарная ячейка полиморфы ГАФ- $B_{12}N_{12}$  показана на рис. 2. Это алмазная решетка типа сфалерита, в узлах которой расположены фулборены  $B_{12}N_{12}$ . Сравнительно теоретически предсказанные параметры решетки с

Рассчитанные параметры фулборенидов: длина связи  $a_{BN}$ , параметр решетки  $a$ , число атомов в элементарной ячейке  $Z$ , плотность  $\rho$ , ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , объемный модуль  $B_0$

Фулборенит	$a_{BN}$ , нм	$a$ , нм	$Z$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta E_g$ , эВ	$B_0$ , ГПа
ГАФ- $B_{12}N_{12}$	0.1405	1.1191	192	2.823	3.05	658
ПКФ- $B_{24}N_{24}$	0.1521	0.7346	48	2.495	3.76	367
ПКФ- $B_{12}N_{12}$	0.1537	0.5886	24	2.425	0.1	340

экспериментальными, мы обнаружили [3], что при длине межатомной связи  $a_{BN} = 0.145$  нм расчетный параметр решетки и плотность ( $a = 1.152$  нм,  $\rho = 2.59$  г/см<sup>3</sup>) соответствуют экспериментальным значениям  $E$ -фазы [4] ( $a = 1.114$  нм,  $\rho = 2.5$ – $2.6$  г/см<sup>3</sup>). Это дает основание предполагать, что  $E$ -фаза — это ГАФ- $B_{12}N_{12}$ .

Поразительно, но объемный модуль ГАФ- $B_{12}N_{12}$  ( $B_0 = 658$  ГПа) оказался выше, чем у алмаза ( $B_0 = 443$  ГПа) и сфалеритного нитрида бора  $c$ -BN ( $B_0 = 369$ – $400$  ГПа)! Следовательно, и твердость его будет выше, так как объемный модуль — первичная физическая величина, определяющая твердость и другие механические характеристики, а не наоборот. Твердость зависит от зеренной и дефектной структуры, способа измерения и т.п., поэтому колеблется для искусственных и природных алмазов в больших пределах ( $H_M \approx 93$ – $275$  ГПа,  $H_B \approx 45$ – $140$  ГПа,

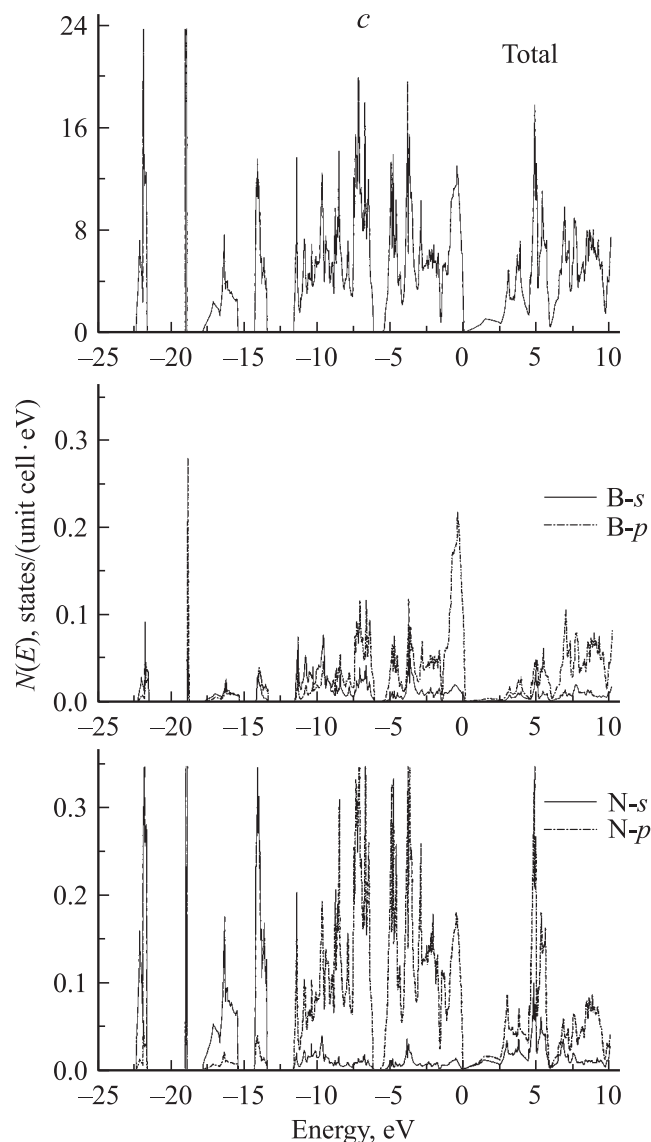


Рис. 5 (продолжение).

$N_K \approx 45\text{--}85$  ГПа,  $N_V \approx 100$  ГПа) [20], а значения микротвердости на порядок выше ( $H_\mu \approx 1000$  ГПа). Упругие же модули зависят только от силы межатомных связей и структуры. Сила  $sp^3$ -связей В–N в ГАФ- $B_{12}N_{12}$  не превышает таковой для  $c$ -BN (4.00 эВ) из-за искажения тетраэдров и отклонения углов между связями ( $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ) от равновесных ( $109.47^\circ$ ). Следовательно, повышение объемного модуля в ГАФ- $B_{12}N_{12}$  происходит за счет усиления каркаса решетки. По сравнению со сфалеритным BN он деформирован, но прочность его выше. Это можно объяснить тем, что под действием сжимающей нагрузки структура хоть и деформируется, но не ослабляется, как в алмазе, а наоборот, восстанавливается и переходит в более равновесное состояние. Энергия внутренних напряжений компенсируется внешней нагрузкой. Подобный способ используется в строительных конструкциях.

Видно, что ГАФ- $B_{12}N_{12}$  имеет пористую структуру типа фазозита.

## 5. ПКФ- $B_{24}N_{24}$

В результате проведенных расчетов установлено, что фулборенит ПКФ- $B_{24}N_{24}$  имеет следующие характеристики: равновесный параметр ПК решетки  $a = 0.7346$  нм, длина В–N-связи  $a_{BN} = 0.1521$  нм, число атомов в элементарной ячейке  $Z = 48$ , плотность  $\rho = 2.495$  г/см<sup>3</sup>, объемный модуль  $B_0 = 367$  ГПа, ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g = 3.76$  эВ. У изолированного кластера  $B_{24}N_{24}$   $\Delta E_g = 4.9$  эВ [14]. Равновесная длина связи бор–азот несколько меньше, чем в кубическом нитриде бора  $a_{BN} = 0.1565$  нм [19], и близка к длинам связей между  $n$ -членными кольцами в изолированной молекуле  $a_{8-6} = 0.1425$ ,  $a_{8-4} = 0.1503$ ,  $a_{6-4} = 0.1529$  нм [14].

Анализ расчетов показывает, что: а) имеется перенос электронного заряда от бора к азоту; б) доля ковалентной межатомной связи больше, чем ионной, так как вклад  $s$ -парциальной плотности меньше, чем  $p$ -составляющей; в) ширина запрещенной зоны равна  $\Delta E_g = 3.76$  эВ, что меньше, чем у изолированного кластера  $\Delta E_g = 4.9$  эВ [14].

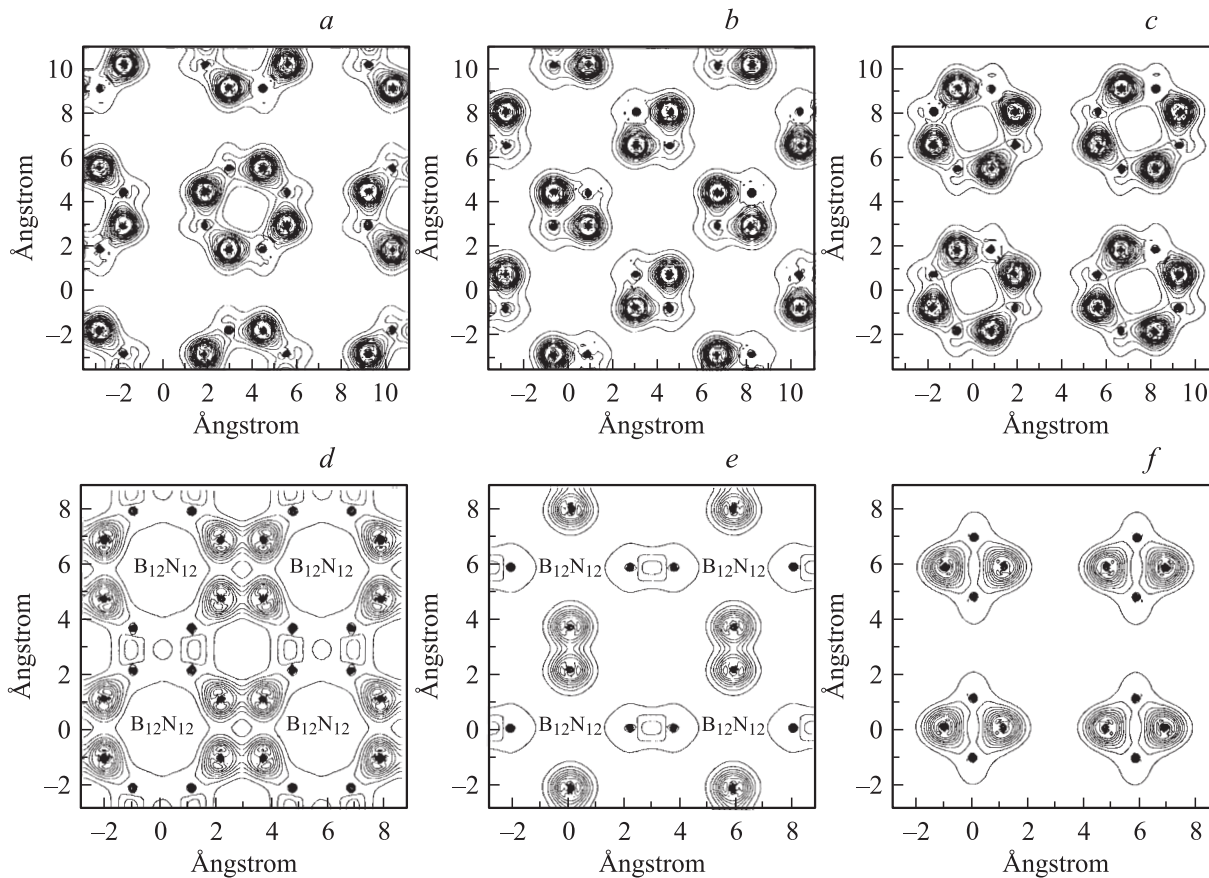
Таким образом, ПКФ- $B_{24}N_{24}$  — гетерополярный полупроводник или диэлектрик с объемным модулем, сравнимым с объемным модулем кубического нитрида бора. Вместе с тем это новый нитридоборный цеолит с диаметром каналов 0.46 нм. Все это указывает на ПКФ- $B_{24}N_{24}$  как на новый перспективный полупроводник, легкий сверхтвердый конструкционный материал, молекулярное сито и катализатор.

Предварительные дифрактограммы, ИК и КР спектры показывают наличие этой фазы в образцах, полученных нами методом сверхкритического флюидного синтеза, что будет изложено отдельно.

## 6. ПКФ- $B_{12}N_{12}$

Расчетные характеристики приведены в таблице. Видно что ПКФ- $B_{12}N_{12}$  — это полуметалл с шириной щели 0.1 эВ.

Следует отметить, что решетка ПКФ- $B_{12}N_{12}$  не самая стабильная, так как содержит связи В–В, N–N, которые отсутствуют в самом фулборене  $B_{12}N_{12}$  и во всех известных соединениях бор–азот. Исключить такие связи между двумя соседними фулборенами можно, если один из них повернуть на  $90^\circ$  вокруг общей оси 2-го порядка (оси, проходящей через центры квадратных граней). Последовательное исключение связей В–В, N–N приводит к возникновению гранецентрированной решетки типа NaCl, в которой атомам натрия соответствует исходная молекула фулборена  $B_{12}N_{12}$ , а атомам хлора — повернутая. Подобная структура будет рассчитана отдельно и здесь не рассматривается.



**Рис. 6.** Карты распределения электронной плотности в ПКФ- $B_{24}N_{24}$  в плоскостях:  $a - z = 0.1035a_0$ ,  $b - z = 0.25a_0$ ,  $c - z = 0.3964a_0$  и в ПКФ- $B_{12}N_{12}$  в плоскостях:  $d - z = 0$ ,  $e - z = 0.184a_0$  и  $f - z = 0.369a_0$ , где  $a_0$  — параметр решетки.

## 7. Заключение

На основании выполненных расчетов можно заключить, что:

- 1) ГАФ- $B_{12}N_{12}$  — это неизвестный ранее уникальный легкий сверхтвёрдый полупроводниковый нитридоборный фазозит с объемным модулем выше, чем у алмаза;
- 2) ПКФ- $B_{24}N_{24}$  — это гетерополярный полупроводник или диэлектрик с объемным модулем, сравнимым с объемным модулем кубического нитрида бора;
- 3) ПКФ- $B_{12}N_{12}$  — полуметалл.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF № UE2-2456-KV-02.

## Список литературы

- [1] R.T. Paine, C.K. Narula. *Chem. Rev.*, **90**, 73 (1990).
- [2] А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков, А.Н. Пилянкевич, Л.А. Шульман. *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник* (М., Металлургия, 1994).
- [3] В.В. Покропивный. *Наноструктурное материаловедение*, **1**, 38 (2005).
- [4] С.С. Бацанов, Г.Е. Блохин, А.А. Дерibas. *Журн. структур. химии*, **6**, 227 (1965).
- [5] А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. В кн.: *Бор. Получение, структура и свойства* (М., Наука, 1984) с. 181.
- [6] T. Akashi, H. R. Pak, A.B. Sawaoka. *J. Mater. Sci.*, **21**, 4060 (1986).
- [7] A. Sokolovska, A. Olszyna. *J. Cryst. Growth*, **116**, 507 (1992).
- [8] J.B. Wang, X.L. Zhong, C.Y. Zhang, B.Q. Huang, G.W. Yang. *J. Mater. Res.*, **18**, 2774 (2003).
- [9] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный, В.В. Скороход, А.В. Курдюмов. *Докл. НАН Украины*, **4**, 112 (1999).
- [10] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.M. Sheichenko. *J. Sol. St. Chem.*, **154**, 214 (2000).
- [11] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. *ФТТ*, **46**, 380 (2004).
- [12] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич, А.А. Корлюков. *ФТТ*, **47**, 184 (2005).
- [13] V.V. Pokropivny, V.L. Bekenev. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **13**, S. 1, 415 (2005).
- [14] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita, M. Gonda. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 620 (2003).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. *WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Vienna, Technical University, 1999).
- [16] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [17] P.E. Bloch, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **49**, 16223 (1994).

- [18] F.D. Murnaghan. Proc. National. Acad. Sci. USA, **30**, 244 (1944).
- [19] T. Soma, S. Sawaoko, S. Satio. Mater. Res. Bull., **9**, 755 (1974).
- [20] *Физические свойства алмаза. Справочник*, под ред. Н.В. Новикова (Киев, Наук. думка, 1987).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Electronic properties and bulk modula of novel boron nitride polymorphes — hyperdiamond $B_{12}N_{12}$ and the simple cubic $B_{24}N_{24}$ , $B_{12}N_{12}$ fulborenites**

*V.V. Pokropivny, V.L. Bekenev*

Frantsevich Institute for Problems of Material Science,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03142 Kiev, Ukraine

**Abstract** Equation of states, energy band structure, electronic density of states, and bulk modula of the boron nitride fulborenite crystals:  $B_{12}N_{12}$  with a diamond lattice and  $B_{24}N_{24}$ ,  $B_{12}N_{12}$  with a simple cubic lattice have been calculated for the first time by FLAPW method. Calculated parameters of hyperdiamond  $B_{12}N_{12}$  are: the equilibrium lattice parameter  $a = 1.1191$  nm, the length of B–N bond  $a_{BN} = 0.1405$  nm, the number of atoms per conventional cell  $Z = 192$ , density  $\rho = 2.823$  g/cm<sup>3</sup>, bulk modulus  $B_0 = 658$  GPa, band gap  $\Delta E_g = 3.05$  eV. This is formerly unknown unique superhard semiconducting faujasite with the record bulk modulus higher than for a diamond. There are bases to assume that it is the *E*-phase. Characteristics of  $B_{24}N_{24}$  with a simple cubic lattice: equilibrium lattice parameter  $a = 0.7346$  nm, the length of B–N bond  $a_{BN} = 0.1521$  nm, the number of atoms in unit cell  $Z = 48$ , density  $\rho = 2.495$  g/cm<sup>3</sup>, bulk modulus  $B_0 = 367$  GPa, band gap  $\Delta E_g = 3.76$  eV. It is the heteropolar semiconductor or dielectric with the bulk modulus comparable with the bulk modulus for cubic boron nitride and also new boron nitride-like zeolite with diameter of channels 0.46 nm.  $B_{12}N_{12}$  with a simple cubic lattice — molecular semimetal.