

УДК 544.225.2: 548.713.022.723

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СУПЕРТВЕРДОМ $\text{sp-BC}_2\text{N}$

Ю. М. Басалаев, А. С. Поплавной

ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL BONDING IN SUPERHARD $\text{sp-BC}_2\text{N}$

Yu. M. Basalaev, A. S. Poplavnoi

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 3.1235.2014К.

На основе первопринципного метода функционала плотности вычислены зонный спектр, полная и деформационная электронные плотности, атомные заряды супертвердого соединения BC_2N в структуре халькопирита. Проанализирован парциальный состав валентной зоны. Вблизи дна зоны проводимости имеются конкурирующие минимумы, при этом расположение абсолютного минимума зависит от используемого кода вычислений (PWscf или CRYSTAL09), что не позволяет отнести $\text{sp-BC}_2\text{N}$ к прямозонному или непрямозонному кристаллу. Характер контуров полной и деформационной плотностей показывает ионно-ковалентный тип химической связи, при этом связь C-N оказывается более прочной, чем B-C.

Band spectrum, full and deformational electronic densities, atomic charges of superhard compound BC_2N in a chalcopyrite structure have been calculated in terms of first principles density functional theory. A partial composition of the valence band has been analysed. There are some competing minima within the band bottom, the absolute minimum location depending on the calculation code applied (PWscf or CRYSTAL09), which does not allow $\text{sp-BC}_2\text{N}$ to be a direct band crystal or indirect band one. The nature of full and deformational density contours is of ionic-covalent type of the chemical bonding and the C-N bond appears to be stronger than that of B-C.

Ключевые слова: халькопирит, сверхтвердый, электронное строение, BC_2N , химическая связь.

Keywords: chalcopyrite, superhard, electronic structure, BC_2N , chemical bonding.

Введение

В последние годы тройные соединения на основе бора, углерода и азота (B-C-N) привлекли особое внимание исследователей (см. [8 – 10; 13 – 14] и литературу в этих источниках), так как они могут быть новым типом сверхтвердых материалов с экстремально высокими твердостями, сравнимыми с алмазом, а также иметь высокую термическую и химическую стабильности, как кубический нитрид бора (c-BN). Более того, B-C-N соединения ожидаются интересными для электронных и оптоэлектронных применений, поскольку их зонные щели оказываются промежуточными между полуметаллическим графитом и изолирующим гексагональным нитридом бора (h-BN).

Поскольку изоэлектронные соединения BC_2N формально являются идеальным сплавом углерода (C_2) и нитрида бора (BN), как это видно из состава, представляется разумным соображение о том, что BC_2N имеют подобную кристаллическую структуру. На этой основе некоторые, приписываемые к кубическим материалам соединения были успешно синтезированы, однако их кристаллическая структура все еще надежно не определена. В частности, изучались высокоплотные структуры типа сфалерита (zb- BC_2N), вурцита (w- BC_2N), халькопирита (sp- BC_2N), другие тетрагональные модификации (z- BC_2N), (t- BC_2N), короткопериодический сверхрешеточный тип $(\text{C}_2)_n(\text{BN})_n$ [13; 14; 9]. В [8] в качестве предпочтительной для объяснения некоторых рентгеновских структурных экспериментов рассматривалась ромбоэдрическая фаза. Обсуждалась также гипотетическая объемноцентрированная sp^3 -связанная

структура углерода (bc 6-c) с нижней плотностью, чем алмаз и начиная с этой работы исследовались низкоплотностные фазы BC_2N [10]. Несмотря на обилие исследованных модификаций, вопрос о том, какое количество полиморфов существует на основе BC_2N до сих пор не решен, а по поводу конкретных структур продолжают интенсивные дискуссии [8 – 10; 13 – 14].

Структура халькопирита для потенциально сверхтвердого бор-карбонитрида (sp- BC_2N) впервые предсказана теоретически [14] на основе *ab initio* псевдопотенциального метода функционала плотности. В этой работе вычислены структурные параметры, объем элементарной ячейки, плотность, упругие постоянные, объемный модуль, энергия формирования, определенная как

$$E_f = \left[E(\text{BC}_2\text{N}) - (E(\text{алмаз}) + E(\text{BN})) / 2 \right] / 2.$$

Эта энергия оказалась положительной, откуда сделан вывод, что sp- BC_2N может быть метастабильной фазой, имеющей тенденцию к разделению на алмаз и c-BN. Механическая стабильность sp- BC_2N установлена на основе анализа упругих постоянных. Вычислена также зонная структура, проведен парциальный анализ зон, $E_g=3.3$ эВ, край поглощения прямой, имеется близкий дополнительный минимум зоны проводимости в боковой точке зоны Бриллюэна. В работе [9] выполнены первопринципные расчеты электронных, динамических и оптических свойств пяти модификаций BC_2N , включая sp- BC_2N , на основе плосковолнового метода функционала плотности, при этом основное внимание уделено колебательным спектрам.

В нашей работе выполнены вычисления зонной структуры, карт полной и деформационной плотностей, проанализированы особенности химической связи кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$. При этом использовались два различных программных кода (PWscf и CRYSTAL09), основанных на методе функционала плотности, что необходимо в условиях фактического отсутствия экспериментальных данных.

1. Кристаллическая структура халькопирита определяется пространственной группой симметрии D_{2d}^{12} ($\bar{I}42d$). Все атомы в кристалле находятся в тетраэдрическом окружении их ближайших соседей, координационное число атомов равно 4, а координационным многогранником является тетраэдр. Тройные соединения со структурой подобной халькопириту принято разделять на двухкатионные (ABX_2) и двуханионные (A_2XY), в соответствии с природой атомов (A , B –

катионы, X , Y – анионы) заполняющих три подрешетки, имеющие происхождение из структуры алмаза и сфалерита [3; 1]. Соединение $\text{sr-BC}_2\text{N}$ отличается от обеих групп по характеру заполнения этих подрешеток (рис. 1). В данном случае атомы B окружены четырьмя атомами C и размещены в катионной подрешетке A халькопирита ABX_2 , являясь катионами по отношению к двум другим атомам (C и N). Атомы N также окружены четырьмя атомами C и располагаются в катионной подрешетке B , но по своей природе являются анионами. В свою очередь, атомы C в ближайшем окружении имеют по два атома B и N , занимают позиции анионов X классического халькопирита и по отношению к атомам N являются катионами, а по отношению к атомам B – анионами, что может быть объяснено их взаимным расположением в периодической таблице и величинами электроотрицательностей [2]: 2.04 (B), 2.55 (C) и 3.04 (N).

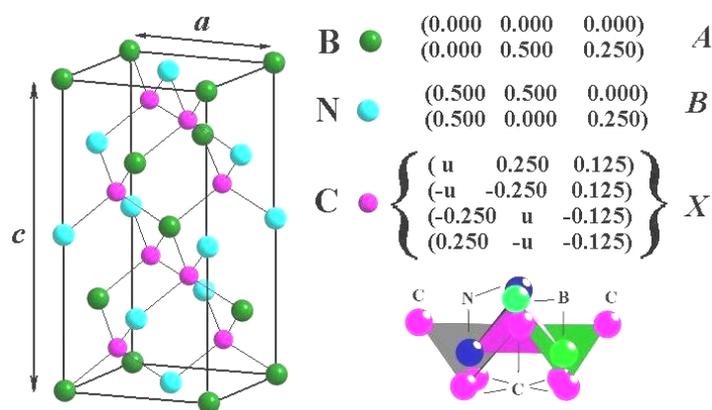


Рис. 1. Кристаллическая ячейка, позиции атомов, катионные (BC_4 , B_2CN_2) и анионные (NC_4) тетраэдры кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$ в структуре халькопирита

Позиции атомов C в анионной подрешетке X (рис. 1) определяются различием ионных радиусов атомов образующих соединение $\text{sr-BC}_2\text{N}$, что характеризуется тетрагональным сжатием $\gamma = c/a$ и смещением u из узлов гранцентрированной кубической подрешетки X неискаженного бинарного аналога со структурой сфалерита AX . В неискаженном кристалле со структурой халькопирита $\gamma = 2$ и $u = 0.25$. Поскольку в литературе отсутствуют экспериментальные значения параметров решетки, нами были оценены их равновесные величины в соответствии с методикой [7], а затем уточнялись в рамках *ab initio* расчетов с помощью стандартной процедуры оптимизации геометрии кристалла.

2. Метод и параметры расчета. Вычисление электронного строения кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$ осуществлялось с использованием программных кодов PWscf [6] и CRYSTAL09 [5] в рамках теории функционала плотности DFT (density functional theory). В обоих кодах применялось локальное LDA (*local density approximation*) приближение. Для всех атомов в коде PWscf использовались сохраняющие норму атомные псевдопотенциалы. В вычислениях с помощью пакета CRYSTAL09 был использован валентно-расщепленный базис гауссовых орбиталей TZVP (Triple-Zeta Valence). Обрыв кинетической энергии осуществлялся при 40

Ry, что обеспечивает сходимость по полной энергии не хуже 10^{-3} эВ/атом и уровень сходимости фононных частот в пределах нескольких десятых долей см^{-1} . Интегрирование по зоне Бриллюэна велось методом специальных точек на сетке Монкхорста-Пака [11] $4 \times 4 \times 4$. Зона Бриллюэна халькопирита и основные точки симметрии представлены на рис. 2.

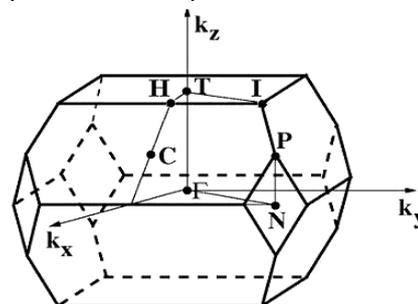


Рис. 2. Зона Бриллюэна халькопирита

Вычисленные по формулам из работы [7] значения параметров c , a , γ и u представлены в таблице 1, где также приведены значения длин связей $B-C$ и $C-N$, объема элементарной ячейки Ω и плотности ρ исследуемых кристаллов. Там же дан угол разворота ф тетраэдров B_2CN_2 вокруг оси четвертого порядка c и валентные углы θ : $B-C-N$, $B-C-B$ и $N-C-N$.

Вычисленное нами по формулам из работы [14] значение твердости по Виккерсу для кристалла BC_2N равно 72.23 ГПа, что хорошо согласуется со значением 72.2 ГПа, полученным авторами работы [14] для структуры халькопирита и экспериментальным значением

76 ± 4 ГПа для кубического кристалла $\text{c-BC}_2\text{N}$ из работы [12]. Кристалл $\text{sp-BC}_2\text{N}$ является сверхтвердым, поскольку сверхтвердыми считаются материалы, твердость которых превышает 40 ГПа.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки $\text{sp-BC}_2\text{N}$

Параметры	Наш расчет		Расчет	Расчет
	PWscf	CRYSTAL	[1]	[5]
a (Å)	3.6118	3.615	3.613	3.614
c (Å)	7.1456	7.144	7.147	7.146
$\gamma = c/a$	1.9784	1.976	1.978	1.977
u	0.278	0.261	0.263*	0.260*
Ω (Å ³)	93.22	93.36	93.27	93.33
ρ (г/см ³)	3.480	3.475	3.478	3.476
B-C (Å)	1.573	1.6195	1.586	1.580*
C-N (Å)	1.526	1.5024	1.534	1.538*
ϕ (°)	48.04	46.23	46.45*	46.12*
B-C-N (°)	109.78	110.07	110.00*	110.05*
B-C-B (°)	103.34	106.80	106.41*	107.03*
N-C-N (°)	115.47	111.57	112.04*	111.36*

Примечание: звездочкой отмечены вычисленные нами параметры на основе данных из [14] и [9].

3. Зонная структура кристалла $\text{sp-BC}_2\text{N}$ вычисленная с помощью кода PWscf в точках высокой симметрии и вдоль линий их соединяющих ($\Gamma \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \Gamma$), а также кода CRYSTAL09 в направлениях $\text{T} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{N}$, представлена на рис. 3а и 3б, соответственно. За начало шкалы отсчета энергии выбран последний заполненный уровень (положение вершины валентной зоны). В целом оба расчета хорошо согласуются между собой: валентные зоны качественно подобны и состоят из трех подзон, разделенных запрещенными участками; все подзоны широкодисперсные, что характерно для соединений с пре-

имущественно ковалентной связью; вершина валентной зоны реализуется в центре зоны Бриллюэна двукратно вырожденным уровнем с симметрией Γ_{5V} ; широкая валентная зона (~23.5 эВ) обусловлена тем, что в составе кристалла $\text{sp-BC}_2\text{N}$ содержится большой процент атомов углерода, s - и p -состояния которых дают основной вклад в валентную зону, что подтверждается нашими расчетами для модельного кристалла CCC_2 со структурой халькопирита [4]. Кристаллическое расщепление в обоих случаях имеет отрицательное значение, т. к. однократный уровень Γ_{4V} расположен энергетически ниже уровня Γ_{5V} .

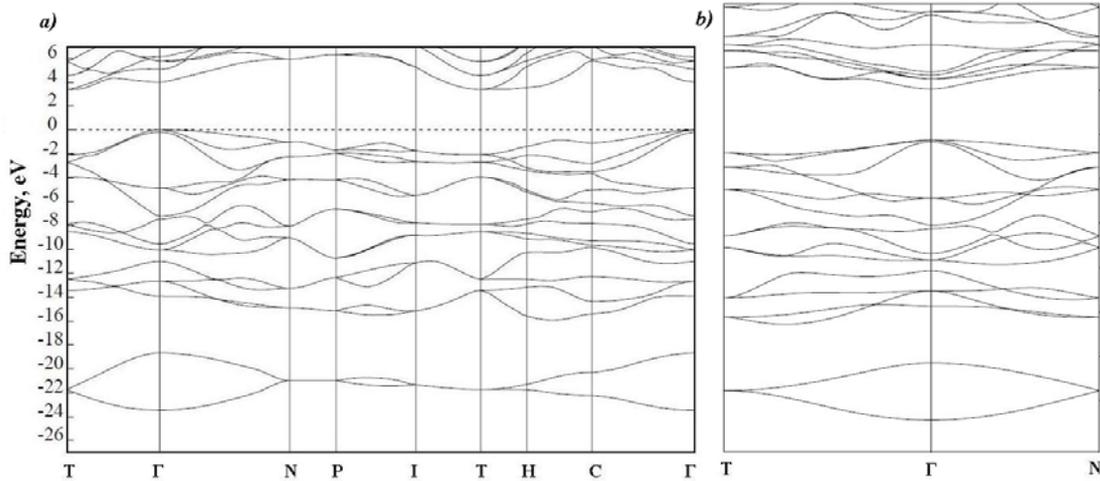


Рис. 3. Зонная структура кристалла $\text{sp-BC}_2\text{N}$ вычисленная с помощью: а) кода PWscf и б) кода CRYSTAL09

В то же время, между зонными спектрами на рис. 3 имеются существенные отличия в строении дна зоны проводимости. Согласно расчету с использованием кода PWscf кристалл $\text{sp-BC}_2\text{N}$ является непрямозонным, т. к. абсолютный минимум зоны проводимости расположен в точке Т. Причин для такой локализации в кристалле $\text{sp-BC}_2\text{N}$ не выявлено, поскольку

его нельзя отнести, например, к соединениям семейства халькопирита с сильным тетрагональным сжатием, для которых эта особенность была установлена [1; 4]. Перебор различных базисов в рамках кода PWscf не позволил что-либо изменить или установить причину данной особенности. Аналогичные расчеты с использованием различных базисов генерированных

для кода CRYSTAL09 дали устойчивые результаты, в соответствии с которыми абсолютный минимум зоны проводимости (симметрия Γ_{3C}) кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$ расположен, как и абсолютный максимум валентной зоны (Γ_{5V}) в центре зоны Бриллюэна. Согласно теоретико-групповому анализу прямой переход $\Gamma_{5V} \rightarrow \Gamma_{3C}$ разрешен по симметрии и, следовательно, кристалл $\text{sr-BC}_2\text{N}$ является прямым с шириной запрещенной зоны $E_g = 4.39$ эВ и кристаллическим расщеплением $\Delta_{\text{кр}} = -0.20$ эВ.

Структура зон $\text{sr-BC}_2\text{N}$ вычислялась ранее в работе [14] с помощью кода CASTEP на основе *ab initio* метода функционала плотности с использованием ультрамягких псевдопотенциалов. Зонная структура, вычисленная в [14], качественно подобна структуре зон, представленной на рис. 3. По данным [14], на краю поглощения реализуется прямой переход, так же, как и в наших расчетах с использованием кода CRYSTAL09. Вместе с тем, как уже отмечено, использование кода PWscf приводит к непрямоугольному краю поглощения. Такая ситуация достаточно типична в кристаллах с минимумом зоны проводимости Γ_3 , происходящего из X_3 сфалерита – всегда имеется боковой минимум в точке T и их взаимное расположение нередко устанавливается только экспериментально. В целом структура валентной зоны кристалла BC_2N отличается по топологии и не имеет аналогов среди известных алмазоподобных соединений с решеткой халькопирита.

Из расчета полной и парциальной плотности состояний $N(E)$ кристалла B_2CN установлено, что нижняя подзона (расположенная в интервале энергии от -19 до -24 эВ), включает два энергетических уровня и содержит вклады из s-состояний атомов азота и углерода в соотношении 5:1. В интервале от -11 до -15 эВ расположена подзона из четырех уровней энергии, основные вклады в которую дают p-состояния азота и s-состояния углерода. Верхнюю подзону можно условно разделить на две части. Нижняя часть (четыре

уровня энергии от -7 до -10 эВ) формируется в основном за счет вкладов p-состояния атомов азота и углерода, а верхняя часть (уровни энергии от 0 до -7 эВ) формируется преимущественно из вкладов p-состояния атомов углерода и бора. Дно зоны проводимости содержит вклады p-состояний всех трех атомов. Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [14] и [9].

4. Распределение заряда валентных электронов.

Результаты первопринципных расчетов электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле $\text{sr-BC}_2\text{N}$, выполненные нами с использованием кода CRYSTAL09, представлены на рис. 4а в виде карты распределения заряда валентных электронов, для плоскости, содержащей атомы разного сорта. Установлено, что основной заряд сосредоточен на анионе (атом N), который образует с ближайшими катионами (четыре атома C) преимущественно ковалентную химическую связь, с изолированными $\rho(\mathbf{r})$ деформированными вдоль направления N-C, вследствие чего эта связь является поляризованной ионно-ковалентной. Связь B-C также можно считать ионно-ковалентной, с преобладающей ионной составляющей химической связи.

Деформационная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ вычислялась с использованием кода CRYSTAL09. Она показывает перераспределение электронной плотности при образовании кристалла из свободных атомов. Плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, что позволяет определить области избыточной электронной плотности, отвечающей, как правило, за образование химической связи. На рис. 4b представлена карта вычисленной деформационной плотности для кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$. Отрицательные области $\Delta\rho(\mathbf{r})$ обозначены на рисунке штриховой линией, нулевые – жирной штрихпунктирной линией, положительные – сплошной линией.

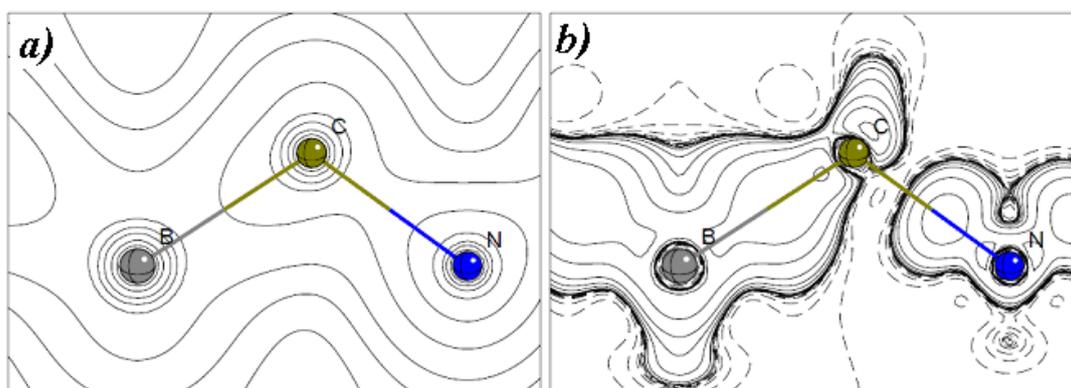


Рис. 4. Распределение электронной плотности в кристалле $\text{sr-BC}_2\text{N}$:
а) полная $\rho(\mathbf{r})$; б) деформационная $\Delta\rho(\mathbf{r})$

Карты деформационной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$ кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$, показывают наличие антисвязывающих (разрыхляющих) орбиталей (локализованные максимумы на рис.4b за атомом C), которые ослабляют связь B-C.

Судить о типе химической связи в кристалле можно по величине зарядов на атомах и направлению

перераспределения валентной электронной плотности. Известно, что атомный заряд можно определить однозначно лишь для свободного атома. В то же время существуют различные схемы для определения заряда атома в кристаллах (Левдина, Малликена, Бейдера и др.). Вычисленные в модели Левдина атомные заряды кристалла $\text{sr-BC}_2\text{N}$, имеют следующие значе-

ния (в ед. e): для атомов В – 3.13 ($Q_s = 0.66$, $Q_p = 2.47$); для атомов С – 3.90 ($Q_s = 0.95$, $Q_p = 2.95$); для атомов N – 5.01 ($Q_s = 1.22$, $Q_p = 3.79$).

Заключение

Халькопиритная структура $sr\text{-BC}_2\text{N}$ предсказана в ряде теоретических работ. Что касается синтезированных соединений BC_2N , то для многих из них кристаллическая структура все еще не определена и по этому поводу продолжают интенсивные дискуссии. В частности, относительно $sr\text{-BC}_2\text{N}$ высказывается мнение, что эта метастабильная фаза, имеющая тенденцию к распаду на алмаз и кубический нитрид бора. Тройные соединения подобные халькопириту принято разделять на двухкатионные (ABX_2) и двуханионные (A_2XY), в соответствии с природой атомов (A, B – катионы, X, Y – анионы). Соединение $sr\text{-BC}_2\text{N}$ отличается от этих обеих групп, поскольку в нем атомы В являются катионами по отношению к двум другим атомам (С и N), атомы N – анионами, в то время как атомы С по отноше-

нию к В являются анионами, а по отношению к N – катионами.

Электронное строение $sr\text{-BC}_2\text{N}$ качественно подобно строению «классических халькопиритов»: валентные зоны состоят из трех подзон, разделенных запрещенными участками. Все подзоны широкодисперсные, что характерно для соединений с преимущественно ковалентной химической связью. Положение дна зоны проводимости оказалось зависимым от используемого программного кода. Такая ситуация достаточно типична для структур с решеткой халькопирита, у которых дно зоны проводимости происходит из минимума X_3 сфалерита, и это приводит к существованию конкурирующих минимумов в точках Γ и T зоны Бриллюэна халькопирита. Характер контуров полной и деформационной плотности показывает ионно-ковалентный тип химической связи, при этом связь C-N оказывается более прочной, чем B-C. Вычисленные в модели Левдина заряды атомов коррелируют со значениями их электроотрицательностей

Литература

1. Басалаев Ю. М., Поплавной А. С. Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита. Кемерово; М., 2009. 226 с.
2. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
3. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Советское радио, 1968. 276 с.
4. Basalaeв Yu. M., Poplavnoi A. S. In: Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses // Ed. D. Cronin. New-York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. P. 115 – 173.
5. Dovesi R., Orlando R., Civalieri B., Roetti C., Saunders V. R., Zicovich-Wilson C. M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystal // Zeit. Kristallogr. 2005. 220. № 5-6. P. 571 – 573.
6. Giannozzi P., Baroni S., De Gironcoli S., Fabris S., Gebauer R., Kokalj A., Martin-Samos L., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Umari P., Paolini S., Bonini N., Ceresoli D., Marzari N., Calandra M., Gougoussis C., Lazzeri M., Mauri F., Seitsonen A.P., Car R., Cavazzoni C., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Wentzcovitch R.M., Dabo I., Fratesi G., Smogunov A., Gerstmann U., Mazzarello R., Pasquarello A. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 39. P. 395502-1-19.
7. Jaffe J. E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 4. P. 1882 – 1906.
8. Li Q., Wang M., Oganov A. R., Cui T., Ma Ya., Zou G. Rhombohedral Superhard Structure of BC_2N // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 5. P. 053514 1-4.
9. Li Y., Fan W., Sun H. et al. First-principles study of the electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of BC_2N // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 6. P. 2783 – 2791.
10. Luo X., Guo X., Xu B., Wu Q., Hu Q., Liu Zh., He J., Yu D., Tian Y., Wang H.-T. Body-centered superhard BC_2N phases from first principles // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 9. P. 94103-1-6.
11. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188 – 5192.
12. Solozhenko V. L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D. C. Synthesis of superhard cubic BC_2N // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 10. P. 1385 – 1387.
13. Sun J., Zhou X.-F., Fan Y.-X., Chen J., Wang H.-T., Guo X., He J., Tian Y. First-principles study of electronic structure and optical properties of heterodiamond BC_2N // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 4. P. 045108-1-10.
14. Sun J., Zhou X.-F., Qian G.-R., Chen J., Fan Y. X., Wang H. T., Guo X. J., He J. L., Liu Z. Y., Tian Y. J. Chalcopyrite polymorph for superhard BC_2N // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 15. P. 15911-1-3.

Информация об авторах:

Басалаев Юрий Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, yumbas@kemsu.ru.

Yury M. Basalaeв – Doctor of Physics and Mathematics, Full Professor, Professor at the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Поплавной Анатолий Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, popl@kemsu.ru

Anatoly S. Poplavnoy – Doctor of Physics and Mathematics, Full Professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 03.02.2015 г.