

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВОЙ ВОЗМОЖНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА БОРА

Тихонова Л.В.

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.

Сибирский федеральный университет

Нитрид бора представлен различными аллотропными модификациями: гексагональный (h-BN), ромбоэдрический (r-BN), вюрцитный (ω -BN), кубический (c-BN) нитрид бора. Кроме того существует спектр фаз, обычно называемых турбостратным нитридом бора (t-BN), также нитрид бора может существовать в виде нанотрубок и фуллеренов. Все модификации BN подобны структурным модификациям углерода.

Qiang Zhu и др. [1] предложили новые аллотропные сверхплотные модификации углерода: *hP3*, *tI12* и *tP12*. Все три модификации содержат атомы углерода в sp^3 -гибридизации. В *hP3* форме атомы углерода занимают такие же позиции, как атомы кремния в β -кварце. Аналогом для *tP12* является китит, а *tI12* модификация схожа со структурой SiS_2 , полученной при высоком давлении, в которой обе атомные позиции (Si и S) заняты углеродом. *hP3* и *tI12* – самые плотные модификации углерода при температуре окружающей среды. Они являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3,0 и 5,5 эВ соответственно. *tP12* форма – изолятор с шириной запрещенной зоны 7,3 эВ, что является наибольшим значением среди всех форм углерода. Все формы обладают высокой твердостью с большим значением объемного модуля упругости. При этом у *hP3*-модификации сжимаемость даже меньше, чем у алмаза. Все три формы имеют большую дисперсию света по сравнению с алмазом, то есть они будут обладать сильным блеском (в связи с высокими показателями преломления) и сильными цветовыми эффектами (за счет большей дисперсии света).

Наряду с данными модификациями в работе [2] Xian-Lei Sheng и др. представили другую возможную модификацию углерода: T-углерод. Эта структура была получена замещением каждого атома в алмазе на углеродный тетраэдр. T-углерод примерно на 1/3 мягче алмаза, но сравним с кубическим нитридом бора: плотность и твердость данной модификации составляет 1,50 г/см³ и 61,1 ГПа соответственно. Это полупроводник с шириной запрещенной зоны около 3,0 эВ. Объемный модуль упругости составляет 169 ГПа.

Исходя из того, что аллотропные модификации углерода и нитрида бора схожи, интересно рассмотреть форму *hP3* для нитрида бора, как единственно возможную среди всех новых модификаций (*hP3*, *tI12*, *tP12* и T-углерода), так как данная структура позволяет чередовать атомы бора и азота.

В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.2 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [3-5] в рамках метода функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) [6] с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [7-8]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

На начальном этапе работы была смоделирована элементарная гексагональная ячейка *hP3*-BN, содержащая 12 атомов бора и 12 атомов азота. При оптимизации ее геометрии для интегрирования по первой зоне Брюллюэна (1BZ) эта зона автоматически разбивалась на сетку 4 x 4 x 4, выбранную по схеме Монхорста-Пака [9]. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированной структуре,

составляло $0,01 \text{ эВ} / \text{Å}$. Энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} в расчетах была равна 400 эВ . При расчете плотности состояния количество k -точек составляло $6 \times 6 \times 6$. Зонная структура строилась по следующим направлениям, соединяющим точки: $\Gamma (0; 0; 0)$; $A (0; 0; 0,5)$; $H (1/3; 1/3; 0,5)$; $K (1/3; 1/3; 0)$; $\Gamma (0; 0; 0)$; $M (0,5; 0; 0)$; $L (0,5; 0; 0,5)$; $H (1/3; 1/3; 0,5)$; $M (0,5; 0; 0)$. Вдоль каждого направления обратное пространство разбивалось на 20 промежуточных точек. Модуль объемной упругости рассчитывали изотропным изменением векторов элементарной ячейки на 1%. По полученным значениям объема ячейки и давления в ней строили зависимость

$$k \cdot \ln V = -P, \quad (1)$$

где V – объем элементарной ячейки, P – давление, k – объемный модуль упругости. Тангенс угла наклона прямой равен k .

В ходе оптимизации геометрии элементарной ячейки $V_{12}N_{12}$ были получены параметры решетки: $a = b = 5,190 \text{ Å}$; $c = 5,802 \text{ Å}$. Поверхности оптимизированной элементарной ячейки $hP3$ -BN представлены на рисунке 1. Модификация $hP3$ -BN оказалась плотнее как формы c -BN, так и алмаза. Ее плотность составила $3,655 \text{ г/см}^3$, что на $5,03\%$ [10] больше плотности c -BN и на $3,80\%$ больше плотности алмаза [1]. Модуль объемной упругости $hP3$ -BN составил $396,18 \text{ ГПа}$. Это говорит о том, что форма $hP3$ -BN более устойчива к сжатию по сравнению с кубическим нитридом бора, модуль упругости которого равен $387,28 \text{ ГПа}$ [11]. Однако $hP3$ -BN уступает по данному свойству алмазу и новой аллотропной модификации углерода $hP3$ -C, модули упругости которых составляют $431,1$ и $432,7 \text{ ГПа}$ соответственно [1].

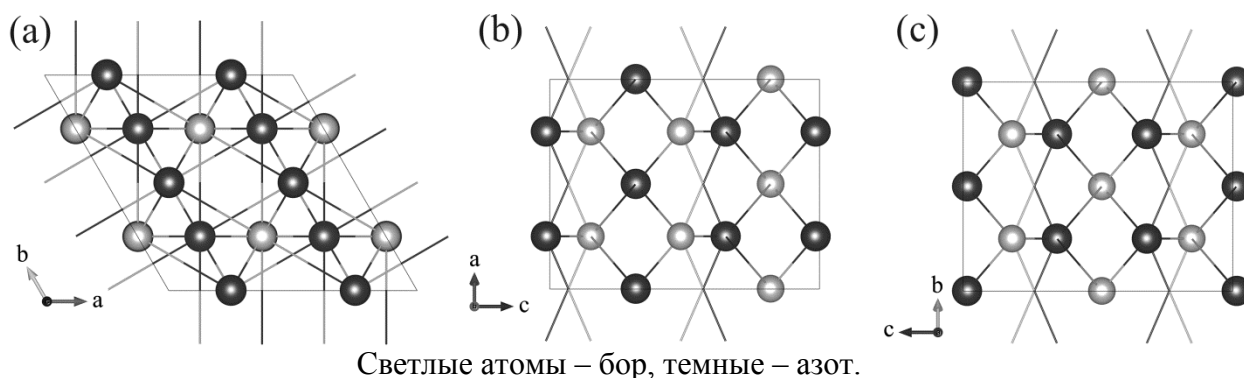


Рисунок 1 – Схематическое изображение кристаллической структуры поверхностей $[001]$ (a), $[010]$ (b) и $[100]$ (c) элементарной ячейки $hP3$ -нитрида бора

На следующем этапе исследования была рассмотрена электронная структура $hP3$ -BN: построена плотность состояний (DOS) и зонная структура (рисунок 2). Из данных расчета видно, что структура $hP3$ -BN является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $5,0565 \text{ эВ}$. Минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в точке G .

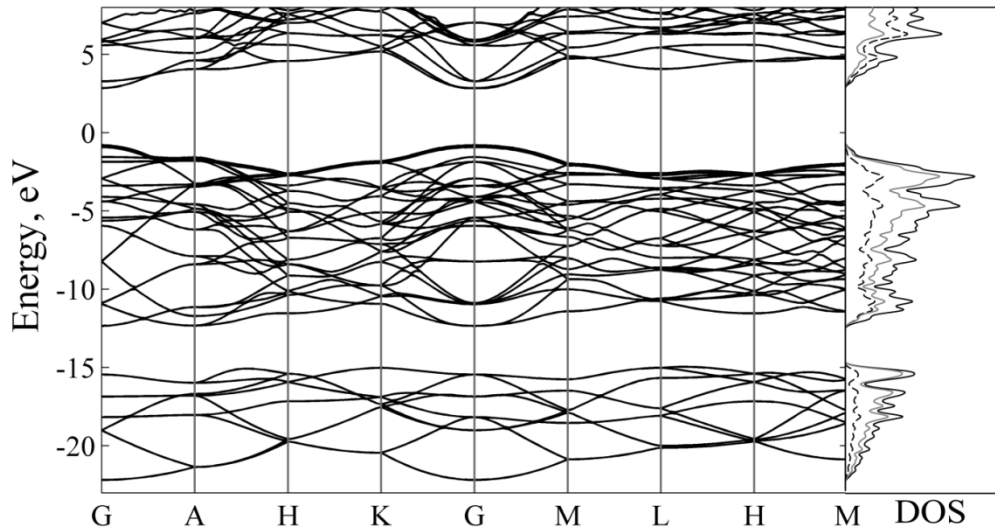


Рисунок 2 – Зонная структура и плотность состояний *hP3-BN*

Показатель преломления n и показатель поглощения a являются важными оптическими свойствами веществ и вычисляются по формулам 2 и 3 соответственно:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + \varepsilon'}{2}}, \quad (2)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} - \varepsilon'}{2}}, \quad (3)$$

где ε' и ε'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости соответственно. На рисунке 3 приведены зависимости показателя преломления и показателя поглощения от длины волны по направлениям x и z для *hP3-BN* в видимой и ближней УФ области. Видно, что модификация *hP3-BN* обладает большой отражательной способностью, больше, чем у алмаза, но меньше, чем у соответствующей модификации углерода *hP3-C*, предсказанной авторами статьи [1]. В *hP3-BN* наблюдается различие показателей преломления по разным направлениям.

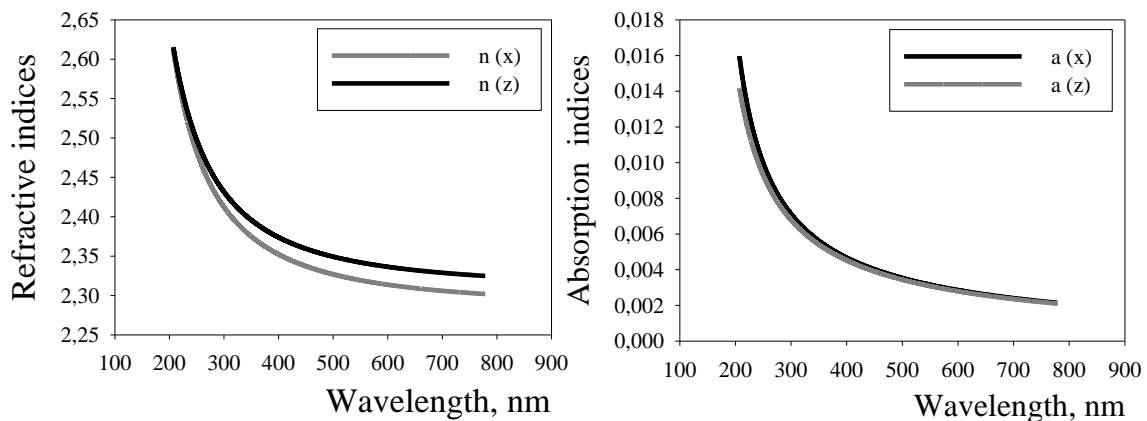


Рисунок 3 – Графики зависимости показателя преломления (слева) и показателя поглощения (справа) от длины волны для *hP3-BN*

Представлена новая аллотропная модификация нитрида бора *hP3*-BN. Проведенные теоретические исследования показали, что структура *hP3*-BN плотнее как формы *c*-BN, так и алмаза, обладает хорошими прочностными характеристиками, большой отражательной способностью, является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 5,0565 эВ.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН. Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, а также компьютерному центру Сибирского федерального университета за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были произведены расчеты.

Список публикаций:

- [1] Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvad'o et al., *Phys. Rev. B* **83**, 193410 (2011).
- [2] Xian-Lei Sheng, Qing-Bo Yan, Fei Ye et al., *Phys. Rev. PRL* **106**, 155703 (2011).
- [3] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev.* **47**, 558 (1993).
- [4] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev.* **48**, 13115 (1993).
- [5] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev.* **49**, 14251 (1994).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [7] P.E. Blöchl, *Phys. Rev.* **50**, 17953(1994).
- [8] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev.* **59**, 1758 (1999).
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev.* **13**, 5188 (1976).
- [10] J. Karlsson, K. Larsson, *J. Phys. Chem.* **115**, 22910 (2011).
- [11] B. Wen, J. Zhao, R. Melnik et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14565 (2011).