

УДК 544.225.2

ВЛИЯНИЕ ПОДРЕШЕТОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ С РЕШЕТКОЙ ХАЛЬКОПИРИТА: B_2CN , BC_2N , BCN_2 **Ю.М. Басалаев***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: ymbas@mail.ru

Статья поступила 12 января 2015 г.

Рассмотрены три возможные модели упорядоченного расположения атомов В, С и N в подрешетках халькопирита. Из первых принципов получены параметры кристаллической решетки, вычислены зонные спектры, выявлена роль атомов В, С и N в образовании химических связей и формировании валентной зоны в кристаллах B_2CN , BC_2N и BCN_2 .

DOI: 10.15372/JSC20160102

Ключевые слова: халькопирит, антихалькопирит, подрешетка, B_2CN , BC_2N , BCN_2 .**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время прослеживается интерес к тройным алмазоподобным соединениям на основе бора, углерода и азота, что связано с поиском материалов, обладающих уникальным сочетанием полупроводниковых свойств, высокой химической устойчивости и экстремальной твердости, сопоставимой с твердостью алмаза (C_2) и кубического нитрида бора (с-BN).

Синтез соединений $B_xC_yN_z$ с различной концентрацией атомов В, С, N осуществляли многие авторы [1—21] с использованием методов: химического осаждения (chemical vapor deposition, CVD), вакуумного напыления (physical vapor deposition, PVD), алмазных наковален (diamond-anvil cell, DAC), высокой температуры и высокого давления (High Pressure High Temperature, HPHT), ударно-волнового метода и других. Перспективной для реализации синтеза и практического применения является структура халькопирита (пространственная группа № 122: D_{2d}^{12} или $I\bar{4}2d$), которую можно рассматривать как производную от структуры сфалерита и, следовательно, алмаза. Однако на сегодняшний день в литературе отсутствует какая-либо информация о непосредственном синтезе тройных соединений состава B_2CN , BC_2N и BCN_2 со структурой халькопирита, что обусловлено техническими трудностями и специфическими условиями (высокое давление ~7—20 ГПа и температура ~2000 °С), сведения о которых можно найти, например, в работах [22, 23]. В частности, прямой переход из гексагональной фазы (BC_2N) в кубическую фазу (с- BC_2N) был осуществлен при давлении 18 ГПа и температуре более 2200 °С [8].

Результаты теоретических исследований кристаллов B_2CN и BC_2N с гексагональной, орторомбической, тетрагональной и кубической структурой представлены в работах [1, 4, 8, 21, 24—26]. Первопринципные расчеты для кристаллов BC_2N со структурой халькопирита были выполнены авторами работ [25, 26] с использованием программного кода CASTEP, на основании которых были получены параметры кристаллической решетки, а также изучены электронное строение, оптические свойства и динамика решетки.

Целью данной работы является моделирование трех кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 со структурой халькопирита, *ab initio* вычисление электронного строения с использованием метода подрешеток [27—30], выявление роли атомов В, С, N в образовании химических связей и формировании структуры валентной зоны исследуемых кристаллов.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Закономерности упорядоченного заполнения подрешеток халькопирита ABX_2 атомами разного сорта подробно обсуждались нами в работах [27—30]. Группа рассматриваемых кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 обладает рядом специфических особенностей. Во-первых, все три кристалла состоят из одних и тех же атомов, которые упорядоченно занимают позиции катионов (A , B) и анионов (X) в соответствующих подрешетках халькопирита ABX_2 , как это показано на рис. 1. Во-вторых, в зависимости от заполнения (относительной концентрации, взаимного расположения) и природы атомов, группа содержит двухкатионное ABX_2 (BCN_2) и двуханионное A_2XY (B_2CN) соединения, что хорошо согласуется с классификационной схемой для алмазоподобных соединений, предложенной в [28—30].

В-третьих, что касается кристалла BC_2N , то он отличается от кристаллов B_2CN и BCN_2 тем, что в нем атомы углерода играют двойную роль: катиона по отношению к атомам азота и аниона по отношению к атомам бора. Это обусловлено химической природой атомов В, С, N и их упорядоченным тетраэдрическим (алмазоподобным) взаимным расположением, которое определяет ближний порядок в кристаллах, что можно видеть на рис. 1, где приведены соответствующие катионные и анионные тетраэдры. Каждый атом, находящийся в позиции катионов (A , B) халькопирита ABX_2 , окружен четырьмя одинаковыми атомами другого сорта В, С или N соответственно в кристаллах B_2CN , BC_2N и BCN_2 . Атомы, расположенные в позициях анионов (X), также окружены четырьмя атомами, но по два каждого сорта: С и N в B_2CN , В и N в BC_2N , В и С в BCN_2 .

Наличие в составе кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 атомов трех сортов В, С и N, различающихся по размеру (0,81, 0,77 и 0,75 Å) и электроотрицательности (1,5, 1,8 и 2,7) [31], определяет особенности кристаллической структуры халькопирита. Позиции атомов В, С, N в анионной подрешетке X халькопирита ABX_2 (см. рис. 1) определяют их связующую роль в кристаллах B_2CN , BC_2N и BCN_2 соответственно, а различие свойств атомов в парах С и N, В и N, В и С, упорядоченно занимающих катионные подрешетки (A , B), приводит к искажению кристаллической структуры халькопирита (ABX_2), которое характеризуется тетрагональным сжатием $\gamma = c/a$ и смещением анионов (или катионов) u из узлов гранецентрированной кубической подрешетки X .

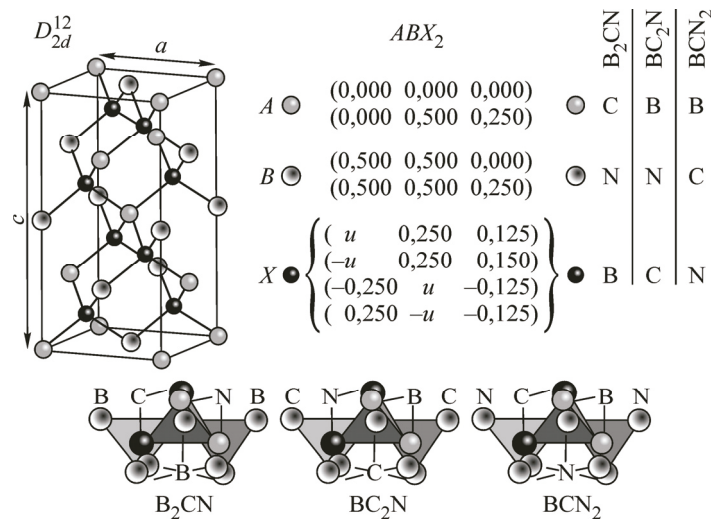


Рис. 1. Кристаллическая ячейка, позиции атомов (в ед. a и c), катионные и анионные тетраэдры кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2

Параметры кристаллической структуры соединений B_2CN , BC_2N и BCN_2

Соединение	a , Å	c , Å	$\gamma = c/a$	u	Ω , Å ³	ρ , г/см ³	R_{BC} , Å	R_{BN} , Å	R_{CN} , Å
B_2CN	3,6370	7,2046	1,981	0,254	95,30	3,372	1,619	1,580	2,604
BC_2N	3,6118	7,1456	1,9784	0,261	93,22	3,448	1,573	2,541	1,526
[25]	3,613	7,147	1,978	—	93,27	3,478	1,586	—	1,534
[26]	3,614	7,146	1,977	—	93,33	3,476	—	—	—
BCN_2	3,5785	7,0178	1,961	0,257	89,87	3,816	2,496	1,568	1,509

В неискаженном кристалле со структурой халькопирита $\gamma = 2$ и $u = 0,25$. Вычисленные по формулам из работы [32] значения параметров c , a , γ и u представлены в таблице, где также приведены значения длин связей R_{BC} , R_{CN} , R_{BN} , объема элементарной ячейки Ω и плотности ρ исследуемых кристаллов.

Углы разворота тетраэдров N_2BC_2 , B_2CN_2 и B_2NC_2 вокруг оси четвертого порядка c оказались примерно равными: $46,0^\circ$ (B_2CN), $46,2^\circ$ (BC_2N) и $45,8^\circ$ (BCN_2). Валентные углы θ равны (град.): C—B—N (110,5), C—B—C (107,0), N—B—N (110,9) для B_2CN ; B—C—N (112,3), B—C—B (102,1), N—C—N (114,3) для BC_2N ; B—N—C (111,5), B—N—B (105,4), C—N—C (111,5) для BCN_2 .

Материалы, твердость которых по Виккерсу превышает 40 ГПа, считаются сверхтвёрдыми, и по этой причине они представляют практический интерес. Вычисленные по формулам из работы [26] значения твердости для кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 равны 59,45, 72,23 и 59,21 ГПа соответственно. Твердость кристалла BC_2N хорошо согласуется с теоретическим значением 72,2 ГПа для структуры халькопирита [26] и экспериментальным значением 76 ± 4 ГПа для кубического кристалла BC_2N [8].

ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

Расчет электронной структуры кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 выполнен в рамках линейного приближения теории функционала плотности (DFT-LDA) с использованием программного кода PWscf [33] и атомных псевдопотенциалов B.pz-vbc, C.pz-vbc, N.pz-vbc. Энергия обрыва

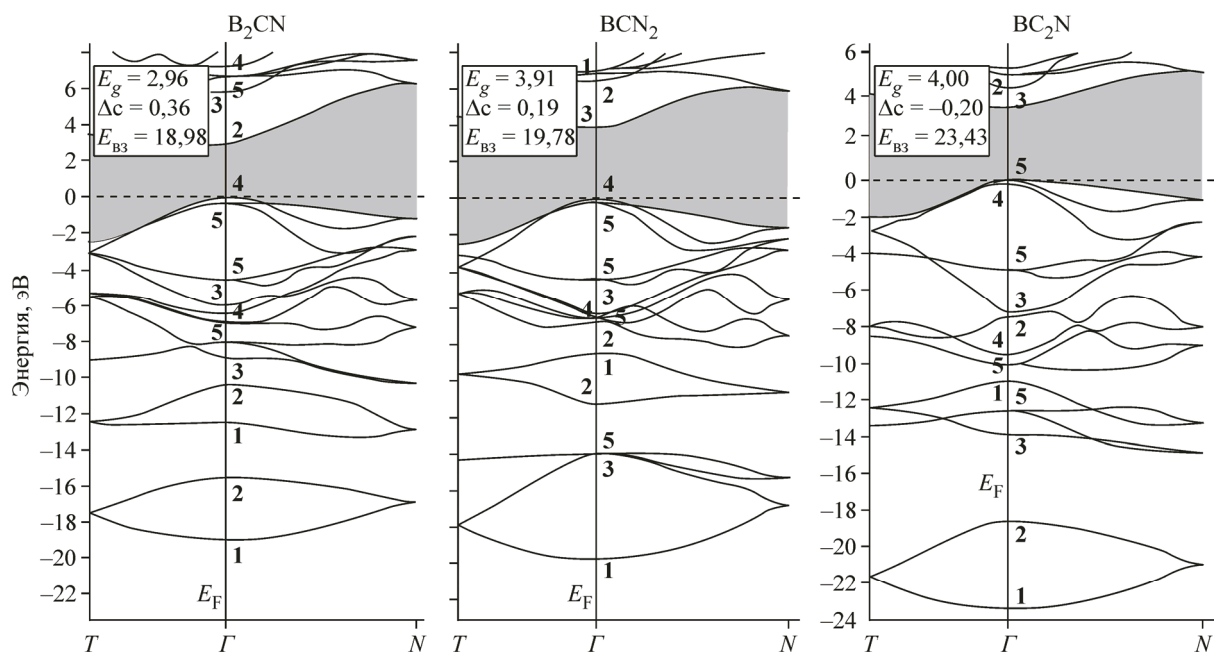


Рис. 2. Зонная структура кристаллов B_2CN , BCN_2 и BC_2N . Цифрами обозначены неприводимые представления в точке Γ

базиса плоских волн составляла 40 Ry. Зонную структуру (рис. 2) вычисляли в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна халькопирита: $T = (001)$, $\Gamma = (000)$, $N = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ в единицах $(2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/c)$, и вдоль соединяющих их линий. Начало отсчета шкалы энергии совмещено с абсолютным максимумом валентной зоны кристалла BC_2N , расположенным в центре зоны Бриллюэна (точка с симметрией Γ_3) и совпадающим с последним заполненным уровнем (E_F). В кристаллах B_2CN и BCN_2 для удобства сравнения зонных структур с началом отсчета совмещен шестнадцатый уровень энергии (с симметрией Γ_4). Интегрирование по зоне Бриллюэна вели по методу специальных точек Монкхорста—Пака [34] на сетке $4 \times 4 \times 4$, что является достаточным для получения хорошего уровня сходимости электронного спектра (сходимость по полной энергии не хуже 10^{-3} эВ/атом).

Одной из особенностей зонной структуры кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 является то, что в их валентных зонах без учета спина содержится 15, 16 и 17 валентных электронов соответственно, о чем свидетельствует расположение уровня E_F на рис. 2. Поэтому понятие вершина валентной зоны в полной мере относится лишь к кристаллу BC_2N , где валентная зона полностью заполнена электронами и отделена от зоны проводимости запрещенной полосой энергии $E_g = E_{17}(\Gamma_{3C}) - E_{16}(\Gamma_{5V}) = 4,00$ эВ, что соответствует разрешенному прямому переходу из валентной зоны в зону проводимости ($\Gamma_{5V} \rightarrow \Gamma_{3C}$). Двукратно вырожденный уровень Γ_5 расположен в данном случае выше уровня Γ_{4V} на величину кристаллического расщепления $\Delta_C = -0,20$ эВ. В случае кристаллов B_2CN и BCN_2 последний заполненный уровень энергии не совпадает с шестнадцатым уровнем энергии, который находится в центре зоны Бриллюэна с симметрией Γ_4 . Для сравнения, на рис. 2 представлены (в эВ): аналог оптической ширины запрещенной зоны $E_g = E_{17} - E_{16}$ и кристаллического расщепления $\Delta_C = E_{16}(\Gamma_{4V}) - E_{15}(\Gamma_{5V})$.

Как показал расчет, структура валентных зон исследуемых кристаллов существенно зависит от порядка заполнения подрешеток халькопирита атомами В, С и N. Характерную для двухкатионных кристаллов ABX_2 семейства халькопирита структуру валентной зоны [27, 28, 35] имеет кристалл BCN_2 , где В и С — катионы, а N — анион. Она состоит из трех разрешенных подзон (см. рис. 2), разделенных запрещенными участками энергии. Вычисление электронного строения с использованием метода подрешеток позволило установить, что валентная зона кристалла BCN_2 изначально формируется из s - и p -состояний анионов (N), взаимодействие которых с ближайшими соседями в катионных тетраэдрах BN_4 и CN_4 приводит к гибридизации атомных орбиталей, в результате чего формируется валентная зона, представленная на рис. 2. Анализ парциальных вкладов плотности состояний $N(E)$ кристалла BCN_2 показал, что нижняя подзона валентной зоны, состоящая из четырех энергетических уровней, содержит преобладающий вклад s -состояний атомов азота. Средняя подзона из двух уровней энергии включает вклады в основном атомов углерода. Верхняя подзона, объединяющая оставшиеся 10 энергетических уровней, образована преимущественно из p -состояний азота. Избыточный валентный электрон заполняет первый уровень энергии зоны проводимости, что характеризует кристалл BCN_2 как химическое соединение с металлическими свойствами.

Зонная структура кристалла B_2CN имеет вид, характерный для двуханионных соединений с решеткой антихалькопирита A_2XY [28—30, 36]. Здесь атомы В, занимая анионную подрешетку в халькопирите ABX_2 (см. рис. 1), являются катионами, тогда как атомы С и N, располагаясь в двух катионных подрешетках, являются анионами по отношению к своим ближайшим соседям — атомам В. Такая особенность распределения атомов В, С и N по кристаллу B_2CN в данном случае определяет иной вариант формирования структуры валентной зоны (см. рис. 2). Она состоит из трех разрешенных подзон, разделенных запрещенными интервалами энергии. При этом нижняя подзона валентной зоны из двух уровней энергии формируется в основном из s -состояний атомов азота. Следующая подзона также из двух уровней энергии содержит в основном s -состояния углерода. Оставшиеся 12 уровней энергии образуют верхнюю подзону, которая сформирована путем гибридизации s -состояний атомов бора с p -состояниями обоих анионов (С и N). При этом валентная зона кристалла B_2CN обладает дефицитом валентных электронов, т.е. последний уровень с симметрией Γ_4 не заполнен, вследствие чего

заряд системы не сбалансирован и кристалл B_2CN должен проявлять металлические свойства дырочной природы [37].

Структура валентной зоны кристалла BC_2N отличается по топологии от рассмотренных выше и не имеет аналогов среди известных алмазоподобных соединений с решеткой халькопирита. Из расчета следует, что валентная зона кристалла BC_2N разделена на три разрешенные подзоны (см. рис. 2). Все подзоны, как и в кристаллах B_2CN , BCN_2 , широкодисперсные, что характерно для соединений с преимущественно ковалентной связью. Вершина валентной зоны расположена в центре зоны Бриллюэна и соответствует двукратно вырожденному уровню с симметрией Γ_5 , ниже которого на величину кристаллического расщепления смещен однократный уровень Γ_4 , что определяет $\Delta_C = -0,20$ эВ. Полная ширина валентной зоны E_{B3} кристалла BC_2N (23,4 эВ) превышает аналогичный параметр в кристаллах B_2CN (19,0 эВ) и BCN_2 (19,8 эВ) примерно на 4 эВ, что обусловлено наличием в его составе большей концентрации атомов углерода и подтверждается расчетами для модельных кристаллов со структурой халькопирита CCS_2 [29] и $GeSiC_2$ [38]. По данным 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретическое исследование кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 показало, что ближний порядок, обусловленный размещением атомов B, C, N в подрешетках кристаллической структуры халькопирита, существенно влияет на структуру валентной зоны кристалла. Установлено наличие трех характерных типов структуры валентной зоны, соответствующих кристаллической решетке халькопирита (ABX_2), антихалькопирита (A_2XY) и "псевдохалькопирита" (AB_2X). В последнем случае атом сорта B играет двойную роль: катиона по отношению к атомам сорта X и аниона по отношению к атомам сорта A.

При условии успешного синтеза исследованных кристаллов B_2CN , BC_2N и BCN_2 могут быть получены новые сверхтвердые материалы с полупроводниковыми свойствами, поскольку все три связи B—C, C—N и B—N являются ионно-ковалентными с преимущественно ковалентной связью, образованной на донорно-акцепторной основе.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 3.1235.2014 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badzian A.R. // Mater. Res. Bull. – 1981. – **16**, N 11. – P. 1385 – 1393.
2. Bill J., Riedel R., Passing G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1992. – **610**, N 4. – P. 83.
3. Bill J., Frieß M., Riedel R. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1992. – **29**, N 1. – P. 195.
4. Nakano S., Akaishi M., Sasaki T., Yamaoka S. // Chem. Mater. – 1994. – **6**, N 12. – P. 2246.
5. Knittle E., Kaner R.B., Jeanloz R., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**, N 1. – P. 12149.
6. Hubacek M., Sato T. // J. Solid State Chem. – 1995. – **114**, N 1. – P. 258.
7. Komatsu T., Nomura M., Kakudate Y., Fujiwara S. // J. Mater. Chem. – 1996. – **6**, N 11. – P. 1799.
8. Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – **78**, N 10. – P. 1385 – 1387.
9. Solozhenko V.L., Gregoryanz E. // Mater. Today. – 2005. – **8**, N 11. – P. 44 – 51.
10. Zhao Y., He D.W., Daemen L.L. et al. // J. Mater. Res. – 2002. – **17**, N 12. – P. 3139.
11. Solozhenko V.L., Dub S.N., Novikov N.V. // Diamond Relat. Mater. – 2001. – **10**, N 12. – P. 2228.

12. *Badzian A.R., Appenheimer S., Niemyski T. et al.* // Proc. Int. Conf. Chem. Vap. Deposit. – 1972. – **3**, N 6. – P. 747.
13. *Kaner R.B., Kouvetakis J., Warble C.E. et al.* // Mater. Res. Bull. – 1987. – **22**, N 3. – P. 399.
14. *Saugnac F., Teyssandier F., Marchand A.* // J. Phys. IV. – 1991. – **2**, N C2. – P. 673.
15. *Moore A.W., Strong S.L., Doll G.L. et al.* // J. Appl. Phys. – 1989. – **65**, N 12. – P. 5109.
16. *Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Golubenko A.N. et al.* // Inorg. Mater. – 2003. – **39**, N 4. – P. 366.
17. *Kasinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Fainer N.I. et al.* // Nuclear Instr. Methods Phys. Res. A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 253.
18. *Popov C., Saito K., Ivanov B. et al.* // Thin Solid Films. – 1998. – **312**, N 1-2. – P. 99.
19. *Filoneko V.P., Khabashesku V.N. et al.* // Inorg. Mater. – 2008. – **44**, N 4. – P. 395.
20. *Matizamhuka W.R., Sigalas I., Herrmann M. et al.* // Materials. – 2011. – **4**, N 12. – P. 2061.
21. *He J.L. et al.* // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **340**, N 5-6. – P. 431.
22. *Филоненко В.П., Хабашеску В.Н. и др.* // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – **18**, № 4. – С. 129.
23. *Кидалов С.В., Шахов Ф.М. и др.* // Письма в ЖТФ. – 2011. – **37**, № 6. – С. 8.
24. *Sun J., Wang H.T., Ming N.B. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2004. – **84**, N 22. – P. 4544.
25. *Sun J., Zhou X-F., Qian G.-R. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2004. – **89**, N 15. – P. 15911.
26. *Li Y., Fan W., Sun H. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**, N 6. – P. 2783.
27. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1232.
28. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита. – Кемерово: ИНТ, 2009.
29. *Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S.* In: Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses / Ed. D. Cronin. – New-York: Nova Science Publishers, Inc., 2014.
30. *Басалаев Ю.М.* // Изв. вузов. Физика. – 2014. – **57**, № 4. – С. 121.
31. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000.
32. *Jaffe J.E., Zunger A.* // Phys. Rev. B. – 1984. – **29**, N 4. – P. 1882.
33. *Giannozzi P. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**, N 39. – P. 395502.
34. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 12. – P. 5188.
35. *Kosobutsky A.V., Basalaev Yu.M.* // Solid State Commun. – 2014. – **199**, N 12-1. – P. 17.
36. *Басалаев Ю.М.* // Изв. вузов. Физика. – 2010. – **53**, № 11. – С. 95.
37. *Li Q. et al.* // Solid State Commun. – 2012. – **152**, N 2. – P. 71.
38. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* // Изв. вузов. Физика. – 2009. – **52**, № 9. – С. 93.