

01,07

Электронные и механические свойства, фазовая стабильность и энергии образования точечных дефектов боронитрида Nb₂BN

© Д.В. Суетин, И.Р. Шеин

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: suetin@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2017 г.)

Ab initio полнопотенциальным методом FLAPW-GGA установлены электронная структура, поверхность Ферми, коэффициенты Зоммерфельда и парамагнитной восприимчивости Паули, энергии когезии, формирования фаз и точечных дефектов, константы упругости, модули сжатия, сдвига и Юнга, коэффициенты Пуассона, микротвердость по Виккерсу боронитрида Nb₂BN, которые обсуждаются в сравнении с аналогичными данными для борокарбида Mo₂BC и других родственных бинарных карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, а также с имеющимися экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44743.13

1. Введение

Карбиды и нитриды переходных металлов обладают комплексом уникальных механических, электрических и термических свойств (высокие твердость, износостойкость, тугоплавкость, сверхпроводимость). Вследствие этого чрезвычайно высока технологическая значимость данных материалов: они используются при изготовлении износостойких покрытий на режущих инструментах, высокотемпературных конструкционных материалов, в электрических схемах и др. [1–3]. С другой стороны, бориды переходных металлов обладают набором перспективных физико-химических характеристик и находят применение в качестве компонентов тугоплавких сплавов, высокопрочных защитных покрытий, основы твердых припоев, абразивных и коррозионностойких материалов [3–6].

Наряду с бинарными карбидами, нитридами и боридами переходных металлов в настоящее время широко применяются и многокомпонентные системы на их основе, в том числе карбонитриды, борокарбиды, боронитриды, которые могут представлять собой твердые растворы замещения или обладать индивидуальной кристаллической структурой и свойствами [1,2,4]. Для использования соединения в качестве износостойкого покрытия оно должно обладать высокой жесткостью совместно с достаточной пластичностью. Недавно для этой цели был предложен борокарбид молибдена Mo₂BC с орторомбической структурой, родственной так называемым наноламнатам или MAX-фазам [7,8]. Синтез Mo₂BC осуществлялся посредством дуговой плавки в атмосфере Ar [9,10], а также горячим прессованием механической смеси чистых Mo, B и C [11]. Кроме того, повышенное внимание исследователей к Mo₂BC было вызвано обнаружением у него сверхпроводящего перехода ($T_C \sim 7$ K) [10,11].

В дальнейшем был синтезирован (из смеси металлического ниобия и нитрида бора) боронитрид ниобия

Nb₂BN [12], имеющий тот же тип кристаллической структуры, что и Mo₂BC, для которого также была обнаружена сверхпроводимость ($T_C \sim 2.2$ K) при неопределенном нестехиометрическом составе Nb₂BN_{1-x}. В недавней работе [13] с помощью твердофазного синтеза (также из чистого металла и нитрида бора) были получены поликристаллические образцы Nb₂BN, для которых была подтверждена сверхпроводимость при $T_C \sim 4.4$ K.

Современные высокопроизводительные теоретические расчетные методы, основанные на теории функционала электронной плотности (DFT), позволяют предсказать большой набор физико-химических параметров исследуемых систем, определить потенциальную возможность их практического применения. Вместе с тем в отличие от Mo₂BC и родственных борокарбидов, для которых были проведены расчеты структурных, электронных, механических свойств, сделаны оценки энергетической стабильности [7,8], аналогичные сведения о Nb₂BN крайне ограничены.

В настоящей работе с использованием полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн с обобщенной градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала (FLAPW-GGA) нами впервые изучены электронная структура, механические свойства (независимые константы упругости, модули сжатия, сдвига и Юнга, отношения Пуассона, оценки микротвердости по Виккерсу), энергии образования фаз и когезии, энергии образования вакансий, межатомные взаимодействия в боронитриде Nb₂BN в сравнении с данными для изоструктурного борокарбида Mo₂BC.

2. Модели и метод расчетов

Боронитрид Nb₂BN обладает орторомбической структурой типа Mo₂BC (пространственная группа *Cmcm* (#63)) и при этом является одним из немногих чисто

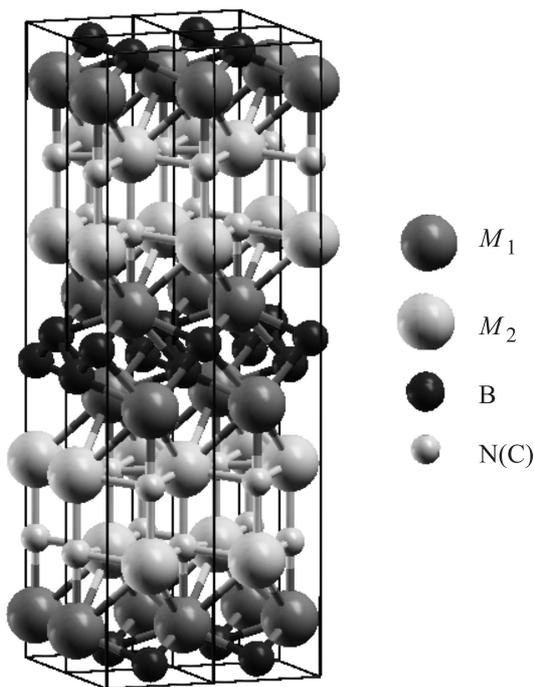


Рис. 1. Фрагмент модельной кристаллической структуры нового боронитрида Nb_2BN (структурный тип Mo_2BC), использованный в расчетах FLAPW-GGA.

тройных соединений, в которых содержатся атомы переходного металла, бора и азота (углерода) [1]. В этих соединениях атомы азота (углерода) расположены в октаэдрах $[M_6X]$ (где $M = Nb, Mo$; $X = C, N$), которые сочленяются между собой ребрами и образуют слои, отделенные друг от друга гофрированными сетками атомов бора (рис. 1). Последние проходят через тригональные призмы, образованные атомами $Nb(Mo)$, что является типичным для моноборидов переходных металлов. В такой кристаллической структуре атомы металла занимают две неэквивалентные позиции: $M_1 4c$ ($0; y_1; 0.25$) и $M_2 4c$ ($0; y_2; 0.25$). Атомы бора расположены в позициях $B 4c$ ($0; y_3; 0.25$), а атомы азота и углерода в позициях $4c$ ($0; y_4; 0.25$).

Расчеты были проведены с использованием полного потенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн (FLAPW), код WIEN2k [14]. Для обменно-корреляционного потенциала была выбрана обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) в форме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [15]. В качестве стартовых брались следующие электронные конфигурации атомов: для ниобия — $[Kr] 5s^2 4d^3$, для молибдена — $[Kr] 5s^2 4d^4$, для бора — $[He] 2s^2 2p^1$, для углерода — $[He] 2s^2 2p^2$, для азота — $[He] 2s^2 2p^3$. Радиусы атомных МТ (muffin-tin)-сфер составляли 2.00 а.е. (Mo, Nb), 1.65 а.е. (B, C, N).

Релятивистские эффекты учитывались в рамках скалярно-релятивистского приближения. Валентная часть волновой функции была взята с потенциалом, разло-

женным по сферическим гармоникам до $l = 4$. Внутри атомных сфер волновые функции были разложены в ряд вплоть до $l = 12$. Параметр плосковолнового разложения $R_{MT}K_{max}$ был выбран равным 7.0 при полном числе k -точек в зоне Бриллюэна $10 \times 10 \times 10$. В качестве двух критериев сходимости *ab initio* зонных FLAPW-расчетов использовались разность энергий между последовательными итерациями $\Delta E < 0.01$ mRy, а также величины сил, действующих на атомы $f_i < 1$ mRy/a.u. Плотность электронных состояний была получена с использованием модифицированного метода тетраэдров [16].

Для боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC расчеты были проведены в спин-ограниченном и спин-поляризованном (в приближении ферромагнитного упорядочения) базисах, при этом магнитное решение сводилось к немагнитному, т. е. к отсутствию локальных магнитных моментов на атомах.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе путем минимизации полной энергии систем E_{tot} определялись оптимальные параметры кристаллических решеток a, b, c , а также атомные позиции и межатомные расстояния. Результаты представлены в табл. 1–3. Можно видеть, что полученные данные для боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC полностью соответствуют имеющимся экспериментальным результатам [1,12], а также теоретическим расчетам [7,8]. Кроме того, из значения V была рассчитана теоретическая плотность ρ для Nb_2BN и Mo_2BC (табл. 1).

Фазовая устойчивость Nb_2BN и Mo_2BC была определена из расчетов их энергий формирования E_{form} относительно наиболее стабильных из полиморфных модификаций составляющих соединение элементов. Так, например, энергия формирования боронитрида Nb_2BN рассчитывалась как $E_{form}(Nb_2BN) = E_{tot}(Nb_2BN) - [2E_{tot}(Nb) + (1/12)E_{tot}(\alpha-B_{12}) + (1/2)E_{tot}(N_2)]$, где E_{tot} — полные энергии оптимизированных структур боронитрида Nb_2BN , металлического ниобия, кристаллического $\alpha-B_{12}$ и молекулы азота, полученные из зонных расчетов FLAPW-GGA. Аналогично энергия формирования Mo_2BC была получена как $E_{form}(Mo_2BC) = E_{tot}(Mo_2BC) - [2E_{tot}(Mo) + (1/12)E_{tot}(\alpha-B_{12}) + E_{tot}(C_g)]$, где E_{tot} — полные энергии борокарбида Mo_2BC , металлического молибдена, $\alpha-B_{12}$ и графита C^g . Согласно данному подходу, соединение считается термодинамически стабильным в том случае, если $E_{form} < 0$. Напротив, когда $E_{form} > 0$, соединение является нестабильным, и его получение при нормальных условиях будет проблематичным. Рассчитанные для Nb_2BN и Mo_2BC значения E_{form} представлены в табл. 4. Можно видеть, что и борокарбид, и боронитрид обладают энергетической стабильностью, так как значения $E_{form} < 0$, при этом Nb_2BN получается более стабильным, чем Mo_2BC , что совпадает с оценками для стабильных моноборидов NbB и MoB ($E_{form} = -0.81$

Таблица 1. Оптимизированные параметры решетки a, b, c , объемы элементарной ячейки V и теоретическая плотность ρ для боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC , полученные из расчетов FLAPW-GGA

Система	a, nm	b, nm	c, nm	V, nm^3	$\rho, kg/m^3$
Nb_2BN	0.31721 (0.317 [13])	1.79750 (1.785 [13])	0.31249 (0.311 [13])	0.089089 (0.087989 [13])	7852
Mo_2BC	0.31144 (0.3086 [9], 0.3094 [7], 0.3119 [8])	1.75022 (1.735 [9], 1.7768 [7], 1.7580 [8])	0.30652 (0.3047 [9], 0.3091 [7], 0.3082 [8])	0.083538 (0.081571 [9], 0.084962 [7], 0.084496 [8])	8535

Примечание. В скобках приводятся имеющиеся экспериментальные [9,13] и теоретические [7,8] данные.

Таблица 2. Оптимизированные атомные позиции ($x; y; z$) для исследуемого боронитрида Nb_2BN , а также борокарбида Mo_2BC

Система	M_1	M_2	N(C)	B
Nb_2BN	(0; 0.07281; 0.25) (0; 0.0721; 0.25 [13])	(0; 0.31784; 0.25) (0; 0.3139; 0.25 [13])	(0; 0.19410; 0.25) (0; 0.192; 0.25 [13])	(0; 0.47303; 0.25) (0; 0.4731; 0.25 [13])
Mo_2BC	(0; 0.07174; 0.25) (0; 0.0705; 0.25 [9])	(0; 0.31445; 0.25) (0; 0.314; 0.25 [9])	(0; 0.19117; 0.25) (0; 0.192; 0.25 [9])	(0; 0.47193; 0.25) (0; 0.473; 0.25 [9])

Примечание. В скобках приводятся имеющиеся экспериментальные данные [9,13].

Таблица 3. Рассчитанные межатомные расстояния d^{X-Y} (в nm) для исследуемого боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC

Система	$d^{M_1-N(C)}$	$d^{M_2-N(C)}$	d^{M_1-B}	$d^{M_1-M_1}$	$d^{M_1-M_2}$	d^{B-B}
Nb_2BN	0.21803	0.22242 0.22369	0.23741	0.30483	0.29700	0.18389
Mo_2BC	0.20903	0.21577 0.21871	0.23147	0.29419	0.29566	0.18205

и $-0.52 eV/atom$ соответственно) с орторомбической структурой типа CrB [17]. Сделанный вывод об устойчивости Mo_2BC также подтверждается оценкой соответствующей E_{form} , сделанной в работе [8], в которой борокарбид рассчитывался методом VASP-GGA.

Кроме того, помимо энергий формирования для оценки стабильности Nb_2BN и Mo_2BC были рассчитаны также их энергии когезии E_{coh} . В частности, для боронитрида Nb_2BN E_{coh} вычислялась как $E_{coh}(Nb_2BN) = E_{tot}(Nb_2BN) - [2E_{at}(Nb) + E_{at}(B) + E_{at}(N)]$, где E_{at} —

Таблица 4. Энергии формирования E_{form} из простых элементов, энергии когезии E_{coh} и энергии образования вакансий по подрешеткам N(C) и B E_{fv} при концентрации вакансий $x = 0.0625$ для Nb_2BN и Mo_2BC

Система	$E_{form}, eV/atom$	$E_{coh}, eV/atom$	E_{fv}, eV	
			N(C)	B
Nb_2BN	-1.06	-9.60	-0.47	-0.01
Mo_2BC	-0.42 (-0.283)	-9.70	-0.30	1.12

Примечание. В скобках приведены данные расчетной работы [8].

полные энергии изолированных атомов ниобия, бора и азота. Определенная таким способом E_{coh} характеризует межатомные взаимодействия и по физическому смыслу составляет полную энергию, которую необходимо затратить для того, чтобы разделить кристалл на отдельные атомы. Результаты проведенных расчетов суммированы в табл. 4. Видно, что значения E_{coh} для Nb_2BN и Mo_2BC сравнимы по величине. Это указывает на тождественность природы межатомных взаимодействий в этих системах.

Многие карбиды и нитриды переходных металлов обладают значительной нестехиометрией по неметаллической подрешетке [18]. Кроме того, изучаемый боронитрид Nb_2BN получен с неизвестной нестехиометрией по азоту [12,13], поэтому вызывает интерес определение возможности образования вакансий в такой системе. Для установления вероятности существования таких структурных вакансий в Nb_2BN и Mo_2BC были рассчитаны их энергии образования E_{fv} по подрешеткам N(C) и B для случая $x = 0.0625$. Для этого был использован метод сверхъядеек, из которых удалялся один из атомов неметалла, при этом проводилась полная минимизация энергии сверхъядеек (с учетом параметров их решеток и позиций атомов). В нашем случае формальный со-

Таблица 5. Рассчитанные константы упругости C_{ij} (в GPa) для боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC

Система	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Nb_2BN	485.1	564.3	513.4	156.2	194.6	139.6	174.4	207.0	178.6
Mo_2BC	523.0 (551 [7])	640.3 (566 [7])	559.1 (553 [7])	214.4 (211 [7])	221.0 (204 [7])	206.6 (210 [7])	176.8 (168 [7])	277.0 (241 [7])	187.9 (182 [7])

Примечание. В скобках приводятся результаты теоретических расчетов [7].

став нестехиометрических фаз составлял $M_2BX_{0.9375}$ и $M_2B_{0.9375}X$, где $M = Nb, Mo$, $X = C, N$ (или сверхъядейки с содержанием атомов $M_{32}B_{15}X_{16}$ ($M_{32}B_{16}X_{15}$)).

Как указывалось выше, синтез Nb_2BN и Mo_2BC был осуществлен твердофазным способом. Поэтому для определения энергий образования вакансий по подрешеткам бора, азота и углерода нами была использована общепринятая методика расчета этих энергий через химический потенциал [19]

$$E_{fv} = E_{tot}(M_2B_yX_z) - E_{tot}(M_2BX) - \sum_i n_i \mu_i,$$

где E_{fv} — энергия образования незаряженной вакансии, $E_{tot}(M_2BX)$ и $E_{tot}(M_2B_yX_z)$ — энергии идеальной и дефектной решеток соответственно, n_i и μ_i — концентрация вакансий по подрешетке i и ее химический потенциал соответственно. Для расчета энергий образования вакансий в Nb_2BN были использованы химические потенциалы бора и азота, определенные через химические потенциалы для кристаллического нитрида бора

$$\mu_B + \mu_N = E(BN),$$

где μ_B и μ_N — химические потенциалы бора и азота для кристаллического нитрида бора, $E(BN)$ — энергия, приходящаяся на пару B–N в кристаллическом состоянии. Химический потенциал бора μ_B в наших расчетах выбирался как энергия, приходящаяся на один атом бора в кристаллической структуре α - B_{12} , а химический потенциал азота — как разность

$$\mu_N = E(BN) - \mu_B.$$

Для расчета энергий образования вакансий по подрешеткам бора и углерода в Mo_2BC химический потенциал μ_B был выбран так же как энергия, приходящаяся на один атом бора в структуре α - B_{12} , а химический потенциал μ_C был равен энергии, приходящейся на один атом углерода для структуры графита.

Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что для Nb_2BN и Mo_2BC значения энергий образования вакансий по подрешеткам азота и углерода имеют отрицательные значения, что позволяет сделать вывод об энергетической выгоды такой нестехиометрии в данных соединениях. Это утверждение полностью совпадает с экспериментальными данными [13], согласно которым кристаллическая структура Nb_2BN определена как нестехиометрическая по азоту. Что касается энергий

образования вакансий по подрешетке бора, то, как видно из табл. 4, их значения отрицательны, но крайне малы по абсолютной величине (для Nb_2BN) или положительны (для Mo_2BC). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что образование вакансий по подрешетке бора в этих структурах будет маловероятным.

Далее обсудим механические свойства Nb_2BN и Mo_2BC , полученные нами в результате проведенных расчетов FLAPW-GGA при использовании тензора напряжений при различных искажениях, примененных к равновесной кристаллической структуре для получения девяти независимых констант упругости C_{ij} , значения которых приведены в табл. 5. Все полученные C_{ij} для Nb_2BN и Mo_2BC положительны и удовлетворяют общему критерию механической стабильности кристаллов орторомбической симметрии: $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$, $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ и $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$ [20].

Затем с использованием коэффициентов C_{ij} были рассчитаны модули сжатия B и модули сдвига G для моно- и поликристаллических образцов Nb_2BN , Mo_2BC в аппроксимациях Фойгта [21], Реусса [22] и Фойгта–Реусса–Хилла [23] как

$$B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$B_R = \Delta[C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1},$$

$$G_R = 15\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44} + 1/C_{55} + 1/C_{66})]^{-1},$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - (C_{12})^2),$$

$$B_{VRH} = (1/2)(B_R + B_V),$$

$$G_{VRH} = (1/2)(G_R + G_V) \text{ (см. [20]).}$$

Таблица 6. Рассчитанные модули сжатия B (в GPa) и модули сдвига G (в GPa), их отношение B_{VRH}/G_{VRH} , сжимаемость β (в GPa^{-1}), модули Юнга Y (в GPa), отношение Пуассона ν и коэффициенты Ламе μ, λ (в GPa) для нового боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC

Система	B_V	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}
Nb_2BN	282.6	282.5	282.6	183.5	180.9	182.2
Mo_2BC	334.0 (324 [7])	332.4 (324 [7])	333.2 (324 [7], 313 [8])	200.4 188 [7]	193.2 (185 [7])	196.8 (187 [7], 191 [8])
Система	β	B_{VRH}/G_{VRH}	γ	ν	μ	λ
Nb_2BN	0.00354	1.55	449.9	0.235	182.2	161.1
Mo_2BC	0.00300	1.69 (1.73 [8])	493.2 (470 [7], 455 [8])	0.253 (0.26 [7])	196.8	202.0

Примечание. В скобках приведены результаты теоретических расчетов [7,8].

Кроме того, мы также рассчитали такие механические параметры, как сжимаемость $\beta = 1/B_{VRH}$, модули Юнга

$$Y = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}}$$

и отношение Пуассона

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})},$$

а также коэффициенты Ламе

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu Y}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}.$$

Вычисленные механические параметры для Nb_2BN и Mo_2BC приведены в табл. 6. Видно, что рассчитанные значения упругих модулей, отношения Пуассона в случае Mo_2BC совпадают с полученными в теоретических работах [7,8]. Модули сжатия B , модули сдвига G и модули Юнга Y в случае Mo_2BC на 10–20% выше соответствующих значений для Nb_2BN , это свидетельствует о более высокой твердости борокарбида. Напротив, большей сжимаемостью $\beta = 1/B$ обладает Nb_2BN . Необходимо подчеркнуть, что для этих систем выполняется неравенство $B > G$, т.е. параметром, ограничивающим механическую стабильность кристаллов, является модуль сдвига.

Рассчитанные для Nb_2BN и Mo_2BC упругие модули B, G в целом близки к соответствующим модулям карбидов, нитридов, боридов Mo и Nb. Так, например, модули сжатия боронитрида ($B = 282.6$ GPa) и борокарбида ($B = 333.2$ GPa) сравнимы по величине с $B = 283–302$ GPa для различных модификаций NbN [24], $B = 299$ GPa для Nb_2N_3 [25], $B = 262$ и 308 GPa для NbB и MoB со структурой CrB [17], $B = 328–341$ GPa для монокарбидов молибдена MoC [26], $B = 264–285$ GPa для MoB со структурами NiAs, WC, NaCl и CsCl [27] и превышают

значения $B = 205–238$ GPa для NbB со структурами NiAs и NaCl [27]. В свою очередь модули сдвига Nb_2BN ($G = 182.2$ GPa) и Mo_2BC ($G = 196.8$ GPa) близки к $G = 198$ и 202 GPa для NbB, MoB со структурой CrB [17] и $G = 152–224$ GPa для полиморфных модификаций MoC [26], но заметно выше значений $G = 141$ GPa для Nb_2N_3 [25], $G = 80–167$ GPa для MoB со структурами NiAs, WC, NaCl и CsCl [27] и $G = 83–135$ GPa для NbB со структурами NiAs и NaCl [27].

Проанализируем также хрупкопластичное поведение этих материалов. В качестве критерия хрупкопластичного перехода использовался так называемый индикатор Пуга (отношение G/B) [28]. Согласно этому критерию, материал считается пластичным, если $G/B < 0.5$; наоборот, он будет демонстрировать хрупкость, если $G/B > 0.5$. Из табл. 6 можно видеть, что Nb_2BN и Mo_2BC являются хрупкими, причем хрупкость боронитрида выше, чем борокарбида. Данный факт соответствует результатам оценок для некоторых бинарных карбидов, боридов переходных металлов, таких как NbB ($G/B = 0.76$) и MoB ($G/B = 0.66$) со структурой CrB [17], β -MoC ($G/B = 0.66$) [26], NbB со структурой NaCl ($G/B = 0.57$), MoB со структурами NaCl ($G/B = 0.60$) и CsCl ($G/B = 0.51$) [27], но в то же время не совпадает с полученными данными для α -MoC ($G/B = 0.46$) и γ -MoC ($G/B = 0.47$), NbB со структурой NiAs ($G/B = 0.40$) [27], MoB со структурами NiAs ($G/B = 0.44$) и WC ($G/B = 0.30$), а также Nb_2N_3 ($G/B = 0.47$) [25], которые являются пластичными. Таким образом, по шкале пластичности Mo_2BC по сравнению с Nb_2BN занимает более выгодное положение, а его рассмотрение в качестве перспективного материала для защитных покрытий вполне оправдано (см. [7,8]). Кроме того, относительная хрупкость данных материалов подтверждается также отношением Пуассона ν : известно, что для хрупких ковалентных материалов значения ν малы, в то время как для пластичных металлических материалов типичное значение $\nu = 0.33$ [29].

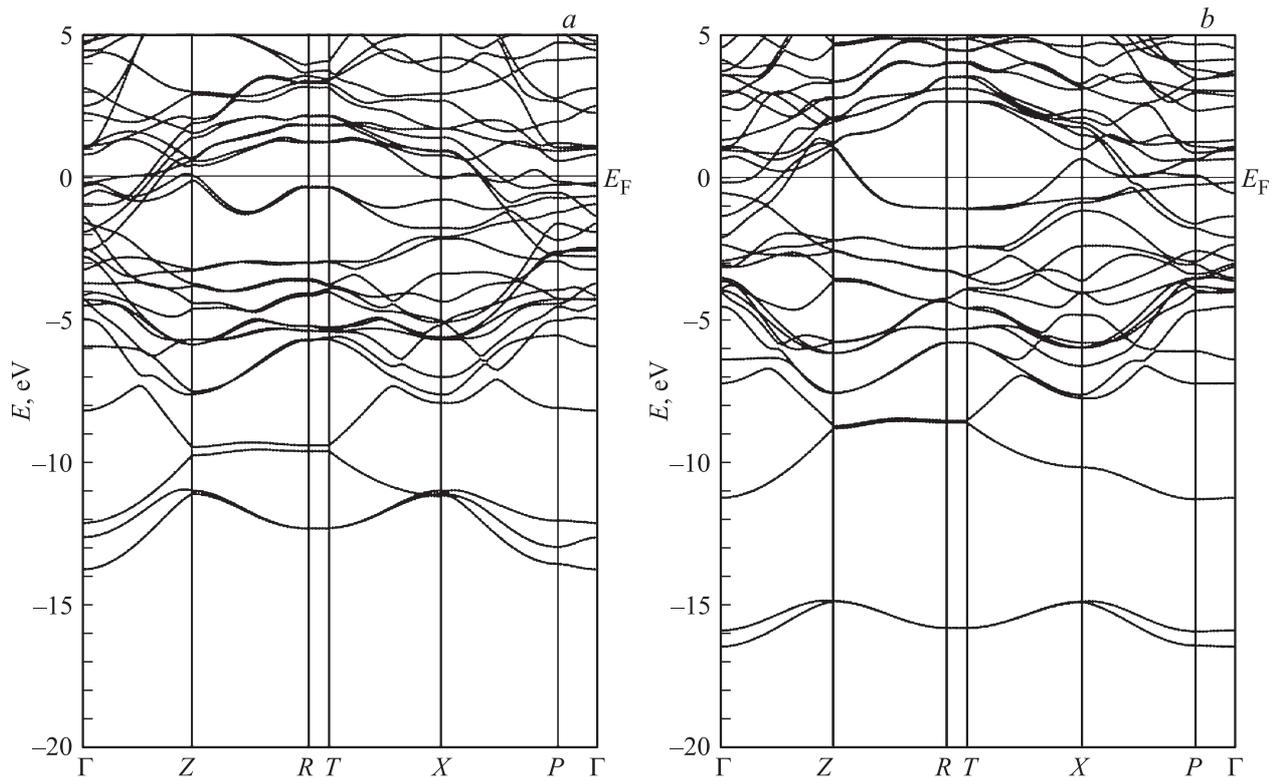


Рис. 2. Рассчитанные зонные структуры вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна для Mo_2BC (a) и Nb_2BN (b).

Важнейшей величиной, определяющей практическое использование материала, является его микротвердость. В настоящее время предложен ряд эмпирических соотношений между микротвердостью по Виккерсу H_V и упругими модулями [30], однако наиболее реалистичные результаты получаются при использовании в качестве определяющего параметра модуля сдвига G и отношения $k = G/B$. Так, в модели Тяна микротвердость оценивается как $H_{V1} = 0.92k^{1.137}G^{0.708}$ [31]. Другое выражение было предложено Ченом в работе [32]: $H_{V2} = 2(k^2G)^{0.585} - 3$. Из полученных данных видно, что все значения микротвердости Nb_2BN и Mo_2BC достаточно близки (табл. 7), при этом значения H_V составляют ~ 20 ГПа. Кроме того, согласно проведенным оценкам, боронитрид обладает несколько большей микротвердостью. Рассчитанные значения микротвердости для Mo_2BC хорошо согласуются с результатом экспериментов [11] (табл. 7).

Таблица 7. Рассчитанная микротвердость по Виккерсу H_{Vi} (в ГПа) в моделях Тяна и Чена [31,32] и среднее значение H_{Vav} для Nb_2BN и Mo_2BC

Система	H_{V1}	H_{V2}	H_{Vav}
Nb_2BN	22.26	22.14	22.20
Mo_2BC	21.28	20.74	21.01
Эксперимент	20.5 ± 0.6 [11]		

Далее рассмотрим особенности зонной структуры и плотностей электронных состояний (ПС) Nb_2BN и Mo_2BC . Основные результаты проведенных зонных расчетов FLAPW-GGA представлены на рис. 2, 3.

Сначала проанализируем электронные свойства Nb_2BN . Из полученных зонных структур и электронных спектров видно, что валентная зона этого соединения состоит из пяти основных полос. Наиболее низкоэнергетическая полоса образована в основном $\text{N}2s$ -состояниями и располагается в интервале от -16.5 до -14.8 eV ниже уровня Ферми (E_F) (пик A). Следующая полоса, лежащая в интервале от -11.4 до -7.7 eV ниже E_F , обусловлена в основном $\text{B}2s$ -состояниями (область B). Эти полосы отделены друг от друга запрещенной щелью ~ 3.4 eV. Третья и четвертая полосы, в которых доминируют $\text{Nb}4d$ -, $\text{B}2p$ - и $\text{N}2p$ -состояния с добавками $\text{B}2s$ - и $\text{Nb}s, p$ -состояний, располагаются в диапазоне от -7.7 до -1.5 eV ниже E_F , перекрываются и отвечают за образование ковалентных связей Nb-B и Nb-N (пики C и D). Между этими полосами находится также область гибридизации между $\text{B}2s$ - и $\text{B}2p$ -состояниями с центром около -6 eV ниже E_F . Наконец, пятая полоса, непосредственно примыкающая к E_F , включает в себя в основном $\text{Nb}4d$ -состояния с небольшой добавкой $\text{N}2p$ - и $\text{B}2p$ -состояний и отвечает за образование металлических связей Nb-Nb между соседними атомами Nb (пик E). На уровне Ферми E_F и в нижней части зоны проводимости также доминируют $\text{Nb}4d$ -состояния.

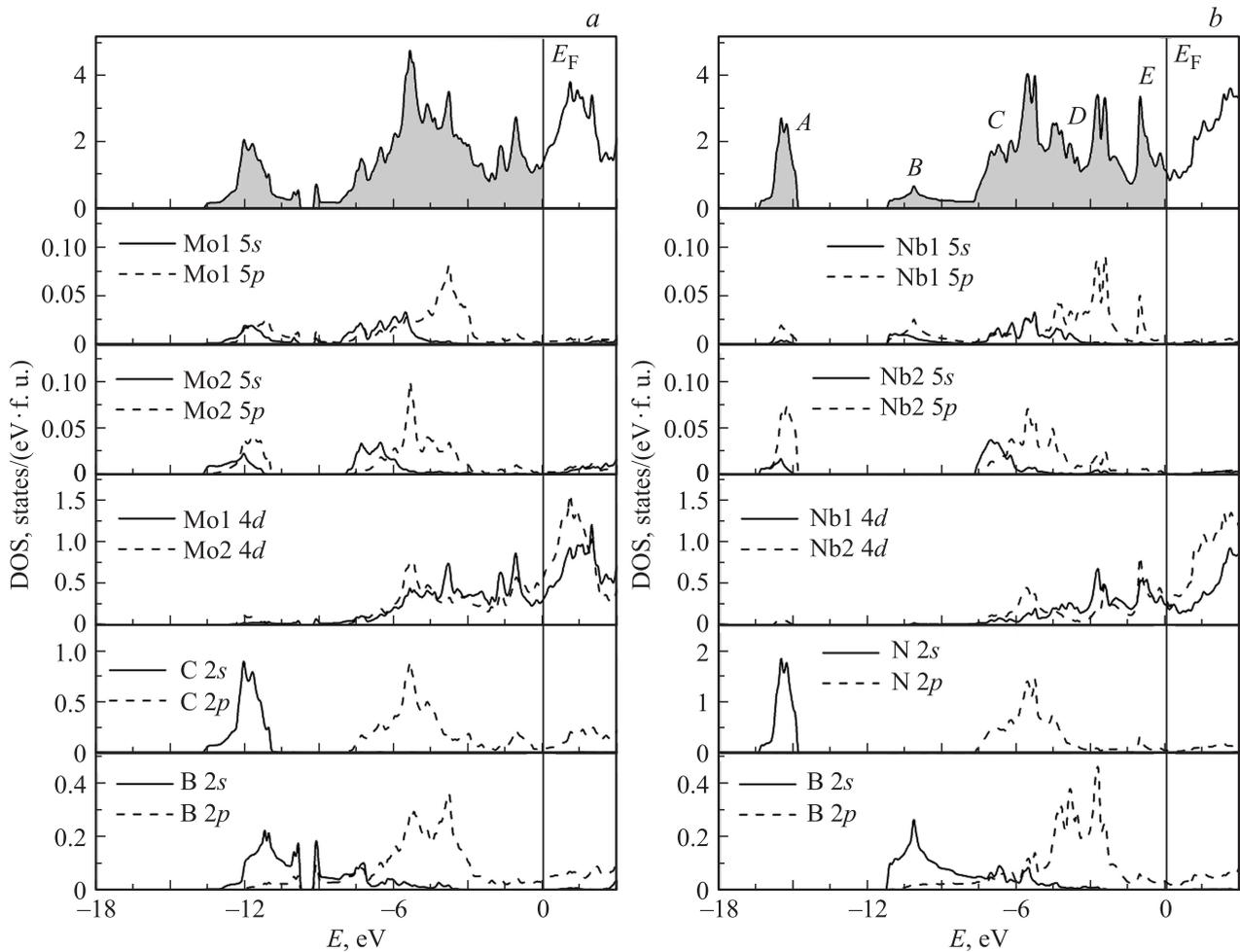


Рис. 3. Полные (вверху) и парциальные плотности электронных состояний для Mo_2BC (a) и Nb_2BN (b).

Электронный спектр борокарбида Mo_2BC в целом схож с таковым для боронитрида, однако имеются и некоторые изменения, состоящие в следующем. Во-первых, нижняя квазиостовная зона существенно уширяется (более чем в 2 раза) до 4.1 eV и образована не только C 2s-, но и B 2s-состояниями. Во-вторых, значительно уменьшаются как ширина основной валентной зоны, так и ширина энергетической щели между первой и второй зонами, составляющая всего около 0.4 eV. Наконец, две перекрывающиеся гибридные полосы располагаются значительно ближе друг к другу. Необходимо отметить, что вид электронного спектра Mo_2BC в целом совпадает с рассчитанным в работе [7].

Для понимания особенностей электронных свойств Nb_2BN и Mo_2BC более подробно проанализируем их околофермиевскую область. Для борокарбида Mo_2BC E_F попадает в область невысокой ПС (рис. 3). При переходе от Mo_2BC к Nb_2BN концентрация валентных электронов уменьшается на один электрон, поэтому следует ожидать, что E_F будет смещаться вниз по шкале энергий и окажется около локального минимума ПС. Действительно, данный эффект хорошо виден из рис. 3.

В результате ПС на уровне Ферми $N(E_F)$ уменьшается с 1.43 до 1.15 states/(eV·f.u.)

Основной вклад в прифермиевскую область ПС для Nb_2BN и Mo_2BC вносят Nb(Mo) 4d-состояния (~ 50–60%) с добавлением N 2p- и B 2p-состояний, при этом $N(E_F)$ для металла в позиции 2 выше, чем в позиции 1 (табл. 8). С использованием полученных значений $N(E_F)$ были также рассчитаны связанные с ними коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и парамагнитная восприимчивость Паули $\chi = (\mu_B)^2N(E_F)$ (табл. 8). Видно, что теоретическое значение γ сильно занижено относительно экспериментального. Этот факт можно объяснить тем, что экспериментальное значение γ было получено для нестехиометрического по азотной подрешетке образца Nb_2BN (см. [13]). И как мы показали выше (табл. 4), существование такой нестехиометрии (вакансии по подрешетке азота) является энергетически выгодным. Поскольку образование вакансий приводит к уменьшению числа электронов в элементарной ячейке, E_F сдвигается в низкоэнергетическую область в сторону более высокой ПС (рис. 3). Действительно, при экспери-

Таблица 8. Полные и парциальные плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, $N^l(E_F)$ (в states/(eV · f.u.)), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости γ (в mJ/(K² · mol)) и парамагнитная восприимчивость Паули χ (в 10⁻⁴ emu/mol) для Nb₂BN и Mo₂BC

Система	$N(E_F)$	$N^{M1d}(E_F)$	$N^{M2d}(E_F)$	$N^{M s.p}(E_F)$	$N^{N(C)2p}(E_F)$	$N^{B2p}(E_F)$	γ	χ
Nb ₂ BN	1.151	0.246	0.303	0.009	0.073	0.033	2.73 (6.3 [13])	0.35
Mo ₂ BC	1.436	0.313	0.573	0.009	0.051	0.037	3.40	0.44

Примечание. В скобках приведены данные экспериментальной работы [13].

ментально определенной константе электрон-фононного взаимодействия $\lambda \sim 0.62$ [13], согласно нашим оценкам, проведенным в рамках модели жесткой зоны, теоретические и экспериментальные величины γ будут совпадать при концентрации азотных вакансий $x \sim 0.054$, что соответствует эксперименту [13].

Далее на основании самосогласованных расчетов были построены поверхности Ферми (ПФ) комплектов Mo₂BC и Nb₂BN и нестехиометрических Nb₂BN_{1-x} ($x = 0.054, 0.072$). Для последнего случая была использована модель жесткой зоны. Эти концентрации нестехиометрии были выбраны следующим образом: для Nb₂BN_{1-x} с $x = 0.054$ совпадают теоретическое и экспериментальное значения коэффициентов Зоммерфельда $\chi^{\text{theor}} = \gamma^{\text{exp}}$, а в случае $x = 0.072$ E_F попадает на интенсивный пик ПС. Вид всех ПФ показан на рис. 4.

Обсудим сначала топологию ПФ для комплектов Mo₂BC и Nb₂BN. Отметим, что полученная нами ПФ для Mo₂BC полностью соответствует результату других теоретических расчетов [33]. ПФ Mo₂BC состоит из пяти листов, четыре из которых электронного типа и один дырочного. Два электронных листа представлены квазиэллиптическими поверхностями, центрированными около точки Г. Третий электронный лист состоит из еще одной эллиптической поверхности с добавлением небольших боковых карманов. Четвертый лист электронного типа образован четырьмя симметрично расположенными карманами и вытянутой вдоль оси z замкнутой поверхностью. Наконец, пятый дырочный лист образуют дополнительные небольшие карманы, расположенные сверху и снизу вдоль оси z в зоне Бриллюэна, (рис. 4, *a*).

Для стехиометрического боронитрида Nb₂BN поверхность Ферми представлена четырьмя листами: тремя листами электронного типа и одним дырочного. Три электронных листа сформированы двумя небольшими искаженными параболическими цилиндрами вверх (внизу) зоны Бриллюэна, центрированными относительно точки Z , эллипсоидом с двумя перемычками посередине около точки Г, а также четырьмя небольшими „рогообразными“ карманами (рис. 4, *b*). Четвертый лист дырочного типа состоит из незамкнутых цилиндрических поверхностей в боковой части зоны Бриллюэна совместно с w -образными поверхностями, расположенными вверх (внизу) зоны Бриллюэна.

При нестехиометрии по азотной подрешетке в целом топология четырех характеристических листов ПФ сохраняется (рис. 4, *c, d*). Основное изменение состоит в следующем: две поверхности, принадлежащие четвертому листу дырочного типа, соединяются друг с другом. При этом w -образная поверхность, содержащая в случае Nb₂BN близкие к плоским участки, становится более гладкой. Одновременно претерпевает незначительные изменения эллипсоид, а также различные виды карма-

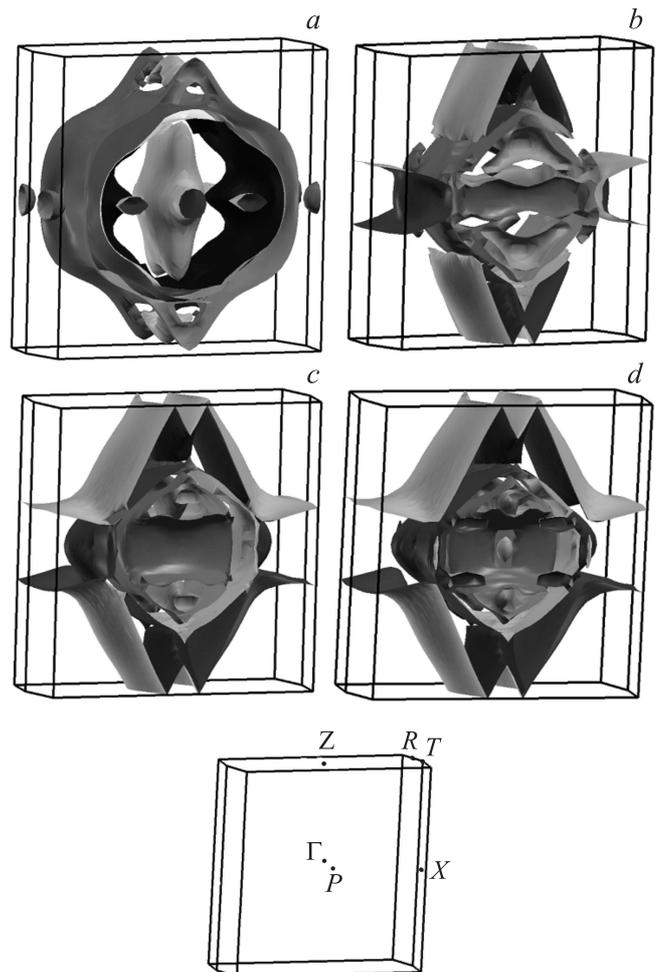


Рис. 4. Рассчитанные поверхности Ферми для Mo₂BC (*a*), Nb₂BN (*b*) и Nb₂BN_{1-x} с $x = 0.054$ (*c*) и 0.072 (*d*). Внизу приведена зона Бриллюэна с указанием характерных точек.

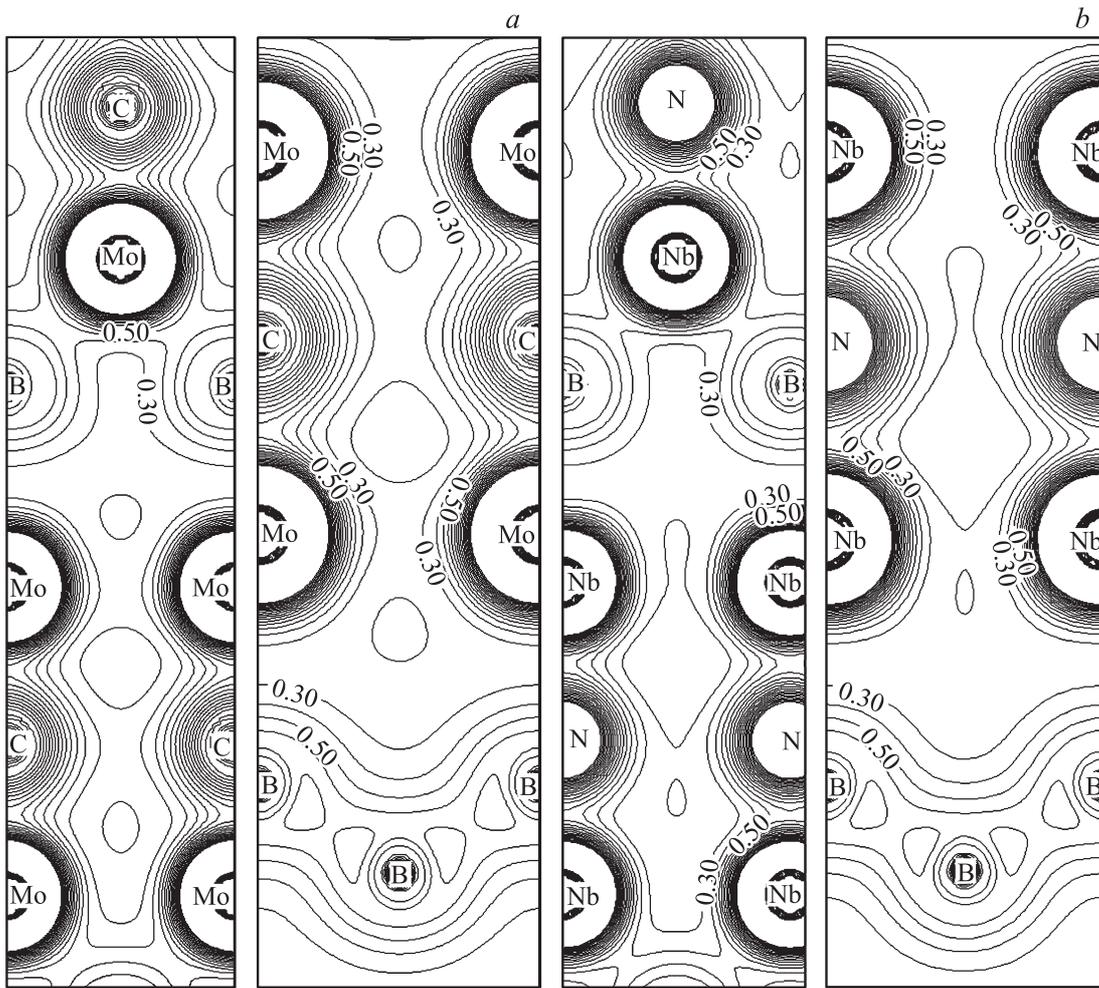


Рис. 5. Распределение зарядовой плотности валентных состояний в плоскостях (100) и (001) для Mo_2BC (a) и Nb_2BN (b). Разность между изоэлектронными контурами составляет $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$.

нов. Так, например, „рогообразные“ карманы переходят в эллиптические (рис. 4).

Межатомные взаимодействия в Nb_2BN и Mo_2BC могут быть представлены как сочетание трех компонент: ковалентной, ионной и металлической. Ковалентная составляющая в данных системах имеет место вследствие наличия гибридизации между $\text{Nb}(\text{Mo})$ $4d$ -состояниями и $\text{N}(\text{C})$ $2p$ -состояниями, а также B $2p$ -состояниями (рис. 3) и подтверждается присутствием заметных направленных связей $\text{Nb}(\text{Mo})-\text{N}(\text{C})$ и $\text{Nb}(\text{Mo})-\text{B}$ на со-

ответствующих картах зарядовой плотности валентных состояний (рис. 5). Атомы $\text{Nb}(\text{Mo})$, находящиеся в двух неэквивалентных позициях, образуют ковалентные связи с $\text{N}(\text{C})$ одновременно, в то время как с B будет взаимодействовать главным образом металл, находящийся в позиции 1. Кроме того, из рис. 3 видна еще и B $2s-\text{B}$ $2p$ -гибридизация, отвечающая за образование ковалентных связей $\text{B}-\text{B}$ в цепочках атомов (рис. 5). Прямые связи $\text{N}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ в Nb_2BN и Mo_2BC отсутствуют.

Таблица 9. Атомные заряды в модели Бейдера Q (в e) и атомная зарядовая разность в сравнении с нейтральными атомами $\Delta Q = Z - Q$ (в e) для боронитрида Nb_2BN и борокарбида Mo_2BC

Система	M_1		M_2		B		N(C)	
	Q	ΔQ	Q	ΔQ	Q	ΔQ	Q	ΔQ
Nb_2BN	39.901	+1.099	39.480	+1.522	5.943	-0.943	8.672	-1.672
Mo_2BC	41.183	+0.817	40.720	+1.280	5.671	-0.671	7.423	-1.423

Ионная составляющая обусловлена имеющейся разницей в электроотрицательности атомов Nb(Mo), N(C) и В и возникающим из-за этого частичным переносом заряда с атомов 4d-металла на атомы азота (углерода) и бора. Для оценки ионной компоненты мы также рассчитали атомные заряды по схеме Бейдера [34] (табл. 9). Исходя из полученных данных, перенос заряда на атомы В и N(C) играет существенную роль в данных соединениях, так как атомные заряды Q имеют промежуточные значения между зарядами на нейтральных атомах и зарядами в чисто ионной модели. Кроме того, обращает на себя внимание заметное различие между зарядами на атомах 4d-металла в позициях 1 и 2, при этом $Q(M_1) > Q(M_2)$ (табл. 9).

Наконец, металлическая компонента межатомных взаимодействий обусловлена делокализованными Nb(Mo) 4d-состояниями и включает в себя взаимодействия типа металл–металл, которые видны из рис. 5. Несколько более сильные межатомные взаимодействия для Mo₂BC в сравнении с Nb₂BN в силу меньшей энергии когезии (см. выше) объясняются уменьшением всех основных межатомных расстояний $M_1-N(C)$, $M_2-N(C)$, M_1-B , M_1-M_2 и B–B (табл. 3).

4. Заключение

В настоящей работе с использованием *ab initio* зонного метода FLAPW-GGA впервые проведено сравнительное исследование электронной структуры, поверхностей Ферми, энергий когезии, формирования фаз и точечных дефектов, механических свойств и межатомных взаимодействий боронитрида Nb₂BN и борокарбида Mo₂BC.

Согласно нашим оценкам, энергии формирования Mo₂BC и Nb₂BN отрицательны, т.е. эти соединения являются термодинамически стабильными по отношению к простым элементам. При этом боронитрид более стабилен, чем борокарбид. Энергии образования вакансий по подрешеткам азота и углерода в Nb₂BN и Mo₂BC отрицательны, что свидетельствует об энергетической выгоды существования этих вакансий.

Mo₂BC и Nb₂BN удовлетворяют критерию механической стабильности кристаллов. Для них выполняется соотношение $B > G$, и параметром, ограничивающим стабильность систем, является модуль сдвига. Модули сжатия и сдвига Mo₂BC, Nb₂BN сравнимы по величине с модулями родственных бинарных карбидов, нитридов, боридов. Максимальными значениями всех упругих модулей обладает Mo₂BC; анализ данных систем по шкале хрупкость/пластичность показал, что Mo₂BC и Nb₂BN являются хрупкими материалами, но первый является более пластичным. Проведенные расчеты микротвердости по Виккерсу H_V с использованием двух эмпирических формул показывают, что изучаемые системы относятся к материалам со средней твердостью ($H_V \sim 20$ GPa).

Из анализа электронных спектров этих соединений было установлено, что в прифермиевской области доминируют 4d-состояния металла, а вклад атомов Nb(Mo) в позиции 2 существенно выше, чем в позиции 1. При переходе от Mo₂BC к Nb₂BN вследствие уменьшения концентрации валентных электронов происходит сдвиг уровня Ферми вниз по шкале энергий, в результате он попадает в локальный минимум ПС. Поэтому имеем ПС на уровне Ферми $N(E_F)$ (Mo₂BC) $>$ $N(E_F)$ (Nb₂BN). Высказано предположение, что существенное различие значений теоретического и экспериментального коэффициентов Зоммерфельда γ обусловлено наличием азотных вакансий в Nb₂BN, существование которых установлено в эксперименте и в наших расчетах. Определена топология поверхностей Ферми стехиометрического боронитрида Nb₂BN и боронитрида, содержащего вакансии по подрешетке азота с различной концентрацией x , полученная в модели жесткой зоны. Установлено, что количество листов и их вид для Nb₂BN_{1-x} в целом остается неизменным вне зависимости от параметра x . Межатомные взаимодействия в Nb₂BN и Mo₂BC имеют сложный металлически-ионно-ковалентный тип и представляют разнообразие соответствующих компонент. Оценки зарядов Q на атомах по схеме Бейдера указывают на то, что они принимают промежуточные значения между зарядами нейтральных атомов и зарядами, получаемыми для чисто ионной модели.

Список литературы

- [1] Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов. Мир, М. (1974). 294 с.
- [2] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976). 560 с.
- [3] Дж. Гольшмидт. Сплавы внедрения. Мир, М. (1971). Т. 1. 424 с.
- [4] Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко. Бор, его соединения и сплавы. Изд-во АН СССР, Киев (1960). 590 с.
- [5] E.L. Muettterties. The chemistry of boron and its compounds. Wiley, N. Y. (1967). 699 p.
- [6] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. Бориды. Атомиздат, М. (1975). 376 с.
- [7] J. Emmerlich, D. Music, M. Braun, P. Fayek, F. Munnik, J.M. Schneider. J. Phys. D **42**, 185406 (2009).
- [8] H. Bolvardi, J. Emmerlich, M. to Baben, D. Music, J. von Appen, R. Dronskowski, J.M. Schneider. J. Phys.: Condens. Matter. **25**, 045501 (2013).
- [9] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky. Monatsh. Chem. **94**, 565 (1963).
- [10] L.E. Toth. J. Less-Common Met. **13**, 129 (1967).
- [11] P. Lejay, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller, P. Peshev. Synth. Met. **4**, 139 (1981).
- [12] G.P. Rogl. Phase diagrams of ternary metal–boron–carbon systems. MSIT–ASM International (1998). 261 p.
- [13] O.V. Cigarroa, S.T. Renosto, A.J.S. Machado. Supercond. Sci. Technol. **27**, 035005 (2014).

- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001). 189 p.
- [15] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [16] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson. Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [17] X. Xu, K. Fu, L. Li, Z. Lu, X. Zhang, Y. Fan, J. Lin, G. Liu, H. Luo, C. Tang. Physica B **419**, 105 (2013).
- [18] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [19] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. J. Appl. Phys. **95**, 3851 (2004).
- [20] Z.-J. Wu, E.-J. Zhao, H.-P. Xiang, X.-F. Hao, X.-J. Liu, J. Meng. Phys. Rev. B **76**, 054115 (2005).
- [21] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner, Leipzig (1928). 962 p.
- [22] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. **9**, 49 (1929).
- [23] R. Hill. Proc. Phys. Soc. Lond. **65**, 350 (1952).
- [24] V.I. Ivaschenko, P.E.A. Turchi, E.I. Olifan. Phys. Rev. B **82**, 054109 (2010).
- [25] J.-D. Zhang, X.-Y. Huang. Physica B **456**, 5 (2015).
- [26] Y.Z. Liu, Y.H. Jiang, J. Feng, R. Zhou. Physica B **419**, 45 (2013).
- [27] Y. Wang, W. Chen, X. Chen, H.Y. Liu, Z.H. Ding, Y.M. Ma, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang. J. Alloys Compd. **538**, 115 (2012).
- [28] S.F. Pugh. Phil. Mag. **45**, 823 (1953).
- [29] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon. Ann. Rev. Mater. Res. **31**, 1 (2001).
- [30] A.L. Ivanovskii. Int. J. Refract. Met. Mater. **36**, 179 (2013).
- [31] Y.J. Tian, B. Xu, Z.S. Zhao. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **33**, 93 (2012).
- [32] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. Intermetallics **19**, 1275 (2011).
- [33] R. Falconi, P. de la Mora, F. Morales, R. Escamilla, C.O. Camacho, M. Acosta, R. Escudero, J. Low Temp. Phys. **179**, 158 (2015).
- [34] R.F.W. Bader. Atoms in molecules: a quantum theory. International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, Oxford (1990). 458 p.