

Влияние водорода на электронную структуру и свойства нитрида бора

© С.Е. Кулькова^{*+¶}, Д.В. Чудинов⁺, Д.В. Ханин^{*+}

^{*} Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

⁺ Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

(Получена 10 апреля 2003 г. Принята к печати 29 апреля 2003 г.)

Электронная структура трех полиморфных модификаций нитрида бора рассчитана полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн с обменно-корреляционным потенциалом в приближении локальной плотности и обобщенного градиента. Рассчитанные значения объемного модуля, полученные с использованием трех уравнений состояния, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Исследуется эффект влияния водорода на электронную структуру и физико-химические свойства гексагонального и кубического нитрида бора.

1. Введение

В настоящее время огромное внимание привлечено к проблеме формирования износостойких поверхностей из сверхтвердых материалов. В ряду таких материалов необходимо выделить алмаз, который обладает самой высокой твердостью, прочностью и исключительно высоким значением модуля упругости [1,2]. Уникальные электрофизические свойства и высокие уровни теплопроводности алмаза и алмазоподобных материалов широко используются в микроэлектронике [3]. В связи с этим значительно возрос интерес к изучению материалов на основе плотных модификаций нитрида бора BN [1–4]. С другой стороны, гексагональный или графитоподобный нитрид бора (BN-*h*), стабильная модификация BN при нормальных условиях, представляет также большой интерес, поскольку является аналогом графита и из-за сходства механических свойств BN-*h* называют „белым графитом“. Для них характерна сильная связь внутри слоев и более слабая — между слоями (рис. 1). При повышенных давлениях и температурах существуют алмазоподобные модификации нитрида бора — вюрцит (BN-*w*) и сфалерит (BN-*z*) [4–9]. Образование гексагональной тетраэдрической фазы (BN-*w*) требует меньших энергетических затрат и ее считают мартенситной фазой высокого давления [8,9]. От механизма протекания прямого фазового перехода зависит не только структура образующейся фазы, но и степень ее кристаллического совершенства, которая изменяется в широких пределах в зависимости от условий синтеза [1,2,4,9]. Известно, что синтез алмазоподобного нитрида бора в присутствии гидридов щелочных и щелочноземельных металлов позволяет получить кристаллы с более совершенной структурой и при пониженном давлении [10]. В то же время это может приводить к последующему загрязнению нитрида бора водородом. В процессе эксплуатации графитоподобного нитрида бора в среде с повышенным содержанием водорода в условиях интенсивного облучения

не исключена возможность его наводороживания [11]. Известно, что водородно-термическая обработка порошков нитрида бора значительно снижает температуру спекания образцов, повышает плотность и прочность материала [12]. Все это вместе обуславливает интерес к исследованию на микроскопическом уровне влияния водорода на электронную структуру (ЭС) и физико-механические свойства нитрида бора, что и является основной целью настоящей работы.

Электронная структура различных модификаций нитрида бора неоднократно изучалась первопринципными методами [13–18], при этом наибольшее количество работ было посвящено гексагональному нитриду бора. Поскольку в ранних работах использовался минимальный базис волновых функций, расчеты не воспроизводили корректно зону проводимости (ЗП) и даже структуру валентных зон (ВЗ). Разброс в теоретических значениях диэлектрической щели достигает 10 эВ (от 2.4 до 12.7 эВ), тогда как эксперимент дает 3.2–5.8 эВ [19]. Наиболее последовательно изучалась ЭС трех модификаций нитрида бора в работах [15,16,18]. Однако выводы о природе диэлектрической щели, сделанные в [14,15] с использованием одного и того же полнопотенциального линейного метода присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ), отличаются. Так, в [14] прямая щель была получена в точке *H* (4.3 эВ), непрямая щель, равная 3.9 эВ, между точками *H–M*, а в [15] вершина ВЗ находится не в точке *H*, а в точке (1/4, 3/8, 0). В этом случае терм расположен на 0.2 эВ выше по сравнению с *M*, а прямая щель была получена в точке *M* (4.5 эВ). В [16] получена непрямая *H–M* щель, равная 4.1 эВ. Такое же значение, полученное в рамках псевдопотенциального подхода, приведено и в работе [18]. Необходимо отметить, что рассчитанные значения объемного модуля (*B*) для BN-*h* в работах [16,18] на порядок превышают экспериментальные, тогда как значения, полученные для двух других фаз (BN-*w* и BN-*z*), удовлетворительно согласуются с экспериментом.

¶ E-mail: kulkova@ms.tsc.ru

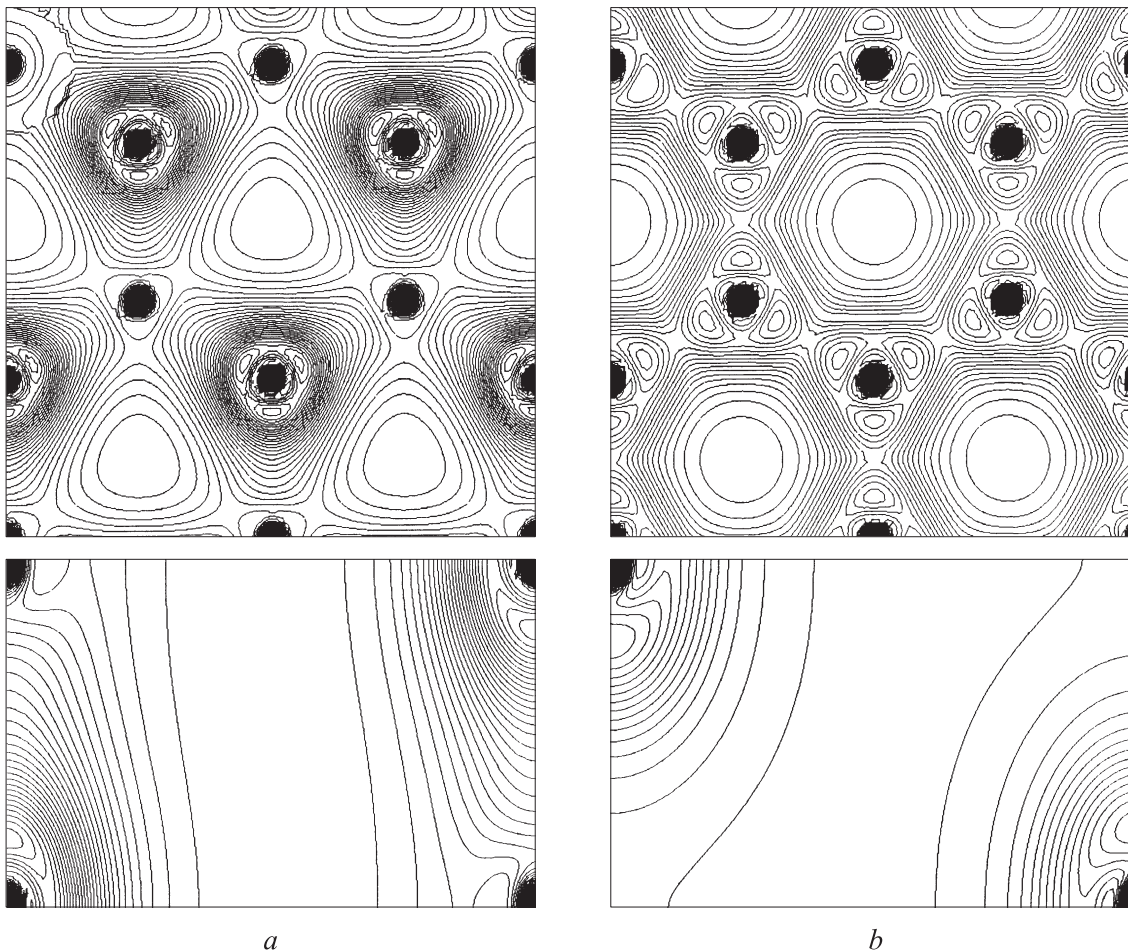


Рис. 1. Распределение зарядовых плотностей в базальной и призматической плоскостях для гексагонального нитрида бора (а) и графита (b).

В настоящей работе мы представляем результаты расчетов ЭС трех модификаций идеального нитрида бора с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного потенциала, в котором частично учтены нелокальные эффекты, а также исследуем влияние водорода на электронную структуру и свойства гексагонального и кубического нитрида бора.

2. Метод расчета

Электронная структура идеального нитрида бора и с внедренными атомами водорода рассчитывалась полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн [20]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA) [21]. Радиусы „muffin-tin“ (MT) сфер для N и B были выбраны равными 1.4 и 1.2 ат.ед. соответственно и не изменялись для всех рассмотренных структур. Разложение кристаллического потенциала и зарядовой плотности внутри MT-сфер ограничивалось значением $l_{\max} = 10$. Несферические вклады в зарядовую плотность

и потенциал внутри сфер учитывались до $l_{\max} = 4$. В межсферной области были включены плоские волны с векторами до $K_{\max} = 6$ (ат.ед.)⁻¹. Потенциал в межсферной области представлялся в виде разложения в ряд Фурье и суммирование по векторам обратной решетки ограничивалось $G_{\max} = 14$. Самосогласование проводилось по 72-, 60-, и 172- k точкам для BN- h , BN- w и BN- z соответственно. Предполагалось, что водород не сильно изменяет параметры гексагональной и кубической фаз. Радиус сферы водорода считался равным радиусу сферы бора. Моделировалось несколько положений водорода в гексагональном нитриде бора. Предварительные оценки полной энергии проводились с помощью линейного метода MT-орбиталей (ЛМТО), который позволяет значительно сократить время расчетов, а затем два варианта, когда водород помещался внутри слоя в базальной плоскости и между слоями, пересчитывались с помощью ПП ЛППВ метода. В кубической фазе атом Н помещался в узел с координатами $a(3/4, 3/4, 3/4)$, при этом в случае большой концентрации водорода расчет проводился на основе ГЦК элементарной ячейки. При малой концентрации водорода использовалась простая кубическая ячейка, в которой атомы бора занимали узлы ГЦК

ячейки. Атомы азота находились в узлах с координатами $a(1/4, 1/4, 1/4)$, $a(3/4, 3/4, 1/4)$, $a(3/4, 1/4, 3/4)$ и $a(1/4, 3/4, 3/4)$. Для вычисления объемного модуля для каждой структуры были получены зависимости полной энергии от объема ячейки, но в случае BN- h проводилась дополнительно c/a -оптимизация для каждого из рассчитанных значений объема. Равновесные параметры решетки определялись из условия минимума полной энергии. Объемный модуль находился путем численного дифференцирования аппроксимирующей кривой с использованием трех различных уравнений состояния: полинома 4 степени, уравнения Мурнагана и уравнения состояния из работы [22].

3. Электронная структура нитрида бора

Поскольку электронная структура идеальных модификаций нитрида бора достаточно подробно обсуждается в ранних работах [15,16,18], мы остановимся кратко на

Таблица 1. Электронные характеристики нитрида бора в эВ (в скобках даны результаты для LDA-приближения)

	BN- h	BN- w	BN- z
Ширина нижней ВЗ			
Настоящий расчет	3.9(3.8)	5.8(5.9)	5.7(5.9)
Furthmuller et al. [18]	4.0	6.3	6.2
Xu and Ching [16]	4.0	6.3	6.9
Park et al. [15]	3.8	6.0	5.9
Эксперимент	5.8 [23]		5.2 [24]
Ширина верхней ВЗ			
Настоящий расчет	9.1(8.9)	10.9(10.9)	10.1(10.6)
Furthmuller et al. [18]	9.0	11.3	11.0
Xu and Ching [16]	10.4	11.8	10.9
Park et al. [15]	9.0	11.0	10.7
Эксперимент			13.5 [24]
Ширина полной ВЗ			
Настоящий расчет	18.1(17.6)	20.4(20.2)	20.2(20.0)
Furthmuller et al. [18]	17.8	20.6	20.4
Xu and Ching [16]	18.8	21.0	21.1
Park et al. [15]	17.7	20.3	20.1
Эксперимент	15–20 [19]		22.0 [19]
Диэлектрическая щель			
Настоящий расчет	4.26(4.24)	5.17(5.02)	4.47(4.35)
Furthmuller et al. [18]	4.1($H-M$)	4.9	4.4
Xu and Ching [16]	4.1($H-M$)	5.8	5.2
Park et al. [15]	4.0	4.9	4.4
Catellani et al. [14]	3.9($H-M$)		
Эксперимент	4.3 [25]		6.0–6.4 [24]
	5.0–5.7 [28]		
Γ – Γ -прямая щель			
Настоящий расчет	6.55(6.23)	8.36(8.17)	8.81 (8.66)
Park et al. [15]		8.2	8.8
Xu and Ching [16]	8.9	8.0	8.7

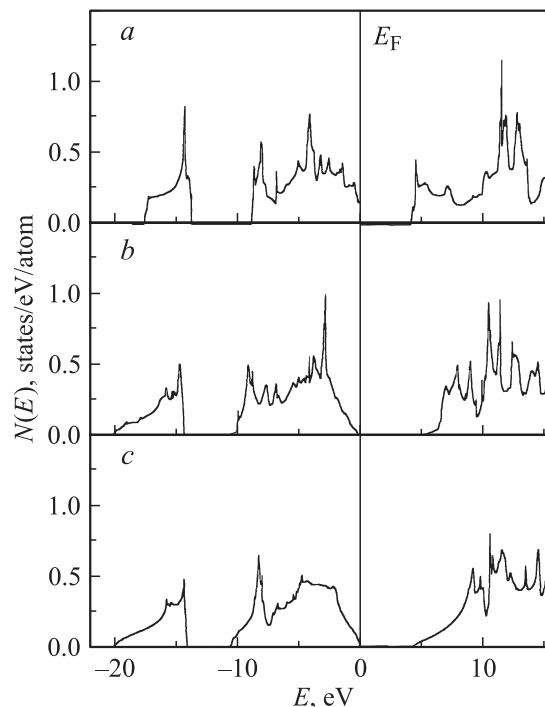


Рис. 2. Полные плотности электронных состояний нитрида бора: BN- h (a), BN- w (b) и BN- z (c).

основных результатах. Наши расчеты показали, что BN- h является изолятором с непрямой щелью: вершина ВЗ находится не в симметричной точке зоны Бриллюэна (ЗБ), а вблизи точки K , вершина ЗП — в точке M . Прямая щель в отличие от результата [15,16,18] находится в точке H (4.63 эВ), тогда как значение щели в точке M равно 4.73 эВ (4.5 эВ [15,18] и 4.6 эВ [16]). В табл. 1 приведены основные электронные характеристики для всех трех фаз BN, а также результаты ранних исследований и экспериментальные данные [19,23–26]. Использование GGA-приближения не привело к существенным изменениям в диэлектрической щели (см. табл. 1). Отметим, что разница в значениях энергетических термов вблизи дна ЗП в направлении $K-H$ и в точке M достаточно мала, а значения вершины ВЗ в тех же точках еще более близки, разница порядка 0.02–0.05 эВ, что на пределе точности расчета. В то же время полученные данные позволяют заключить, что диэлектрическая щель в BN- h является непрямой щелью. Проведенный нами ПП ЛМТО методом расчет также предсказывает непрямую щель, равную 4.6 эВ, но между точками (0.289, 0.167, 0) и (0.192, 0.333, 0.108).

На рис. 2 представлены полные плотности электронных состояний (ПЭС) для всех трех фаз BN, совмещенные по вершине валентной зоны. Как показал расчет парциальных ПЭС, структура ВЗ практически полностью определяется азотом, вклад бора мал, но его влияние возрастает в формировании дна ЗП. Значения эффективного заряда в сферах азота и бора свидетельствуют о тенденции переноса заряда от бора к азоту. На

Таблица 2. Значения объемного модуля (B), его первой производной по давлению (B') в ГПа, а также параметры решеток для трех фаз нитрида бора в Å.

	BN- h		BN- w		BN- z	
	B	B'	B	B'	B	B'
Уравнение Мурнагана	24.6	14.7	404.5	3.9	398.2	3.7
Уравнение состояний [22]	25.4	11.2	404.0	3.7	402.9	3.7
Полином 4 степени	25.4	11.5	404.6	4.0	397.7	3.7
	[251.4*]					
Park et al. [15]			349.0		353.0	
Xu and Ching [16]	335	2.48	390	6.3	370	3.8
Furthmuller et al. [18]	261	3.66	401	3.59	397	3.59
Cohen [27]					367	
Эксперимент	25.5 ^a	15 ^a	410 ± 80 ^b		410 ± 80 ^b	369 ^c
Параметры решетки	a	c	a	c	a	
Настоящий расчет	2.480	6.493	2.528	4.164	3.582	
Эксперимент	2.500	6.660	2.550	4.200	3.615	
Furthmuller et al. [18]	2.486	6.439	2.521	4.165	3.576	

Примечание. a, b, c — экспериментальные значения из работ [28–30] соответственно; * — расчет с фиксированным отношением c/a , равным экспериментальному значению.

рис. 1 представлены распределения зарядовой плотности в базальной и призматической плоскости для BN- h и графита. Видно, что бор имеет большую зарядовую протяженность по сравнению с азотом. Наличие переноса заряда определяет появление ионной составляющей химической связи в нитриде бора, которая существенно влияет на его физические свойства. В нитриде бора имеет место более сложное, чем в графите (рис. 1, b), перераспределение заряда как внутри слоев, так и между ними.

Значения объемного модуля для всех трех фаз BN приведены в табл. 2. Для более точной оценки мы использовали три уравнения для нахождения зависимости полной энергии от объема $E_{tot}(V)$. Если для BN- w и BN- z результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными после проведенной объемной оптимизации структуры, то для BN- h наблюдается отличие практически на порядок (значение в квадратных скобках в табл. 2). Еще большие значения B были получены в работах [16,18]. Поэтому в случае BN- h кроме объемной оптимизации (при постоянном отношении c/a) нами была проведена дополнительно c/a -оптимизация для каждого значения рассчитываемого объема. Полученные минимальные значения энергии для каждого объема использовались для аппроксимации кривой $E_{tot}(V)$. В этом случае впервые было достигнуто хорошее согласие с экспериментом как по величине B , так и B' (первой производной B по давлению). Оптимизированные значения параметров решеток для всех трех структур также приведены в табл. 2.

В целом результаты расчетов показали, что ЭС всех трех фаз воспроизведена достаточно корректно и может быть использована для расчета и интерпретации различных электронных свойств нитрида бора.

4. Влияние водорода на электронную структуру графито- и алмазоподобного нитрида бора

Чтобы проанализировать влияние водорода на химическую связь и свойства гексагонального и кубического BN необходимо определиться с возможными положениями атомов водорода в элементарной ячейке. Соответствующие экспериментальные данные неизвестны. Это может свидетельствовать о том, что такие структуры с водородом либо не образуются, либо подобные исследования не проводились. По аналогии с графитом, в котором молекула водорода может быть локализована на месте одного из атомов углерода в узлах гексагона [31], можно предположить, что и в гексагональном нитриде бора также возможна подобная конфигурация. Кроме того, известно соединение $(\text{BNH}_2)_3$, молекула которого имеет структуру типа структуры бензола (гексагонное кольцо с чередованием атомов B и N, в котором атомы водорода локализованы перпендикулярно плоскости кольца). Подобная локализация водорода характерна и для борводородов. Можно предположить, что локализация водорода в BN- h наиболее вероятна в межслоевом пространстве, но в непосредственной близости от базовых плоскостей. Однако в рамках суперячеечного подхода детальный анализ перечисленных выше моделей требует значительных затрат расчетного времени, поэтому были рассмотрены упрощенные модели для описания поведения атомарного водорода в гексагональном нитриде бора. Атомы водорода помещались в базальную плоскость, в межслоевое пространство, на гранях и ребрах элементарной ячейки, параллельных оси c . Результаты оценочных расчетов полной энергии методом ЛМТО

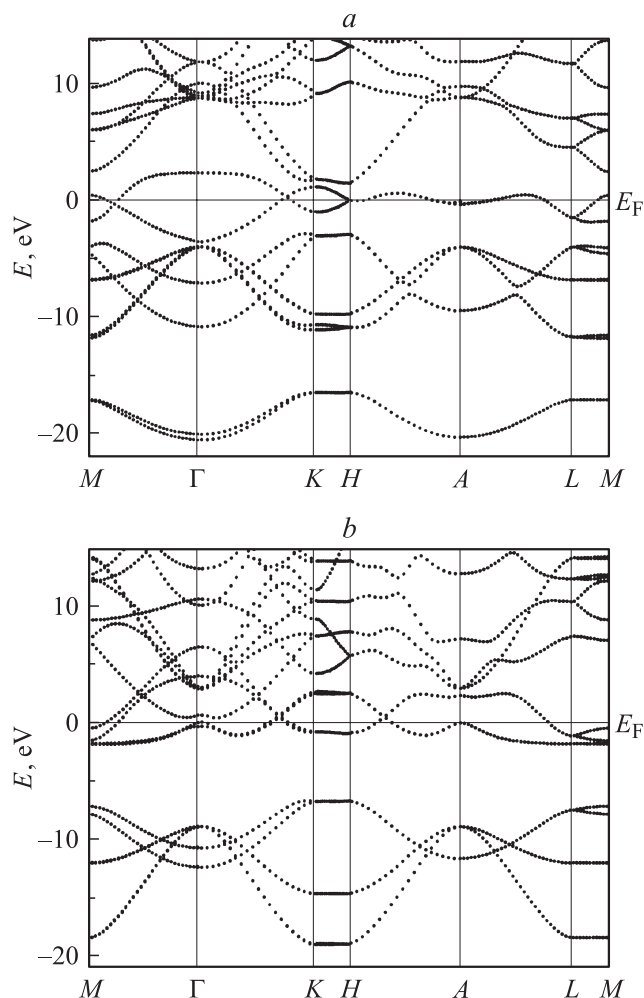


Рис. 3. Электронные энергетические спектры для гексагонального нитрида бора с атомарным водородом в межслоевом пространстве (*a*) и базальной плоскости (*b*).

показали, что наиболее энергетически выгодными являются положения между слоями и в центрах граней. На рис. 3 представлены электронные энергетические спектры для двух положений водорода в нитриде бора, когда водород находится между слоями (вариант 1) и водород в центре гексагона (вариант 2). Расчет полных и парциальных ПЭС показал, что водород дает вклады, сопоставимые со вкладом бора. В первом варианте (рис. 3, *a*) появляются водородные состояния в фундаментальной щели, причем вблизи уровня Ферми (E_F) имеются плоские участки $E(k)$, что может указывать на нестабильность подобной структуры. Поскольку концентрация водорода в этом случае велика, мы имеем зону конечной ширины, но при уменьшении концентрации Н дисперсия этой зоны стремится к нулю. Фактически в этом случае водород, находящийся между слоями, не может организовать устойчивость связи с атомами бора или азота вследствие больших межплоскостных расстояний, такое же поведение наблюдается, если водород находится в центрах граней. Расчет зависимости полной

энергии от объема с использованием c/a -оптимизации не обнаруживает минимума на кривой $E_{tot}(V)$, что также свидетельствует не в пользу рассмотренной модели.

Если водород находится в базальной плоскости, то имеется щель между зонами, как и в идеальном BN-*h*, и водород дает вклады преимущественно вблизи дна ЗП. Уровень Ферми попадает в пик ПЭС. Расчет полной энергии предсказывает выгодность существования изолированных монослоев в этом случае. Если рассмотреть зависимость полной энергии от параметров a и c , то минимум появляется только в том случае, когда фиксируется параметр a (причем $a \geq a_0$), где a_0 — значение экспериментального параметра решетки для BN-*h*. В этом случае объем элементарной ячейки изменяется за счет уменьшения межплоскостного расстояния. Минимум наблюдается при уменьшении c на $\sim 10\%$. Такое изменение параметра c возможно при больших давлениях, при которых уже может начаться фазовый переход. Хорошо известен факт, что изменение объема графитоподобного нитрида бора с давлением определяется в основном сжимаемостью решетки по оси c , а также, что присутствие водорода способствует снижению величины давления, при котором происходит переход в мартенситную фазу BN-*w*, а затем и в BN-*z* [10]. Не исключено, что даже малые концентрации водорода в базальной плоскости (или вблизи нее) могут стимулировать начало мартенситного превращения, что в свою очередь может привести к резкому увеличению объемного модуля. Оценка B для варианта 2 (при $V/V_0 = 0.892$, где V_0 — экспериментальный равновесный объем BN-*h*) показала его увеличение более чем в 2 раза по сравнению с чистым BN-*h*. Были получены следующие значения: $B = 57.7$ ГПа из уравнения Мурнагана и 67.9 ГПа по методике [22].

В целом результаты расчетов говорят скорее о „прозрачности“ гексагональной модификации нитрида бора для атомарного водорода. При повышенных концентрациях Н наиболее вероятным является образование молекулярного водорода. В этом случае H_2 может находиться между слоями и заполнить объем по аналогии с мячиком, т.е. молекула водорода может находиться между слоями, как в потенциальной яме. Подобное поведение фиксируется в последних экспериментах для графита, хотя окончательно природа такого поведения не ясна и требует дополнительных исследований.

В случае кубического нитрида бора ситуация несколько проще, поскольку водород может внедриться в свободное тетраэдрическое междоузлие. Результаты расчета ПЭС BN-*z* с различными концентрациями водорода приведена на рис. 4. В кубическом нитриде бора водород дает вклад в основном в дно ЗП. Зависимости полной энергии электронной подсистемы от объема при высоком содержании водорода ($\sim 33\%$) не имеют минимума, но при понижении концентрации водорода (менее 11%) возможно существование равновесных состояний, увеличение объема при этом составляет менее 3.3% . Из рис. 4, *b* видно, что с уменьшением концентрации Н

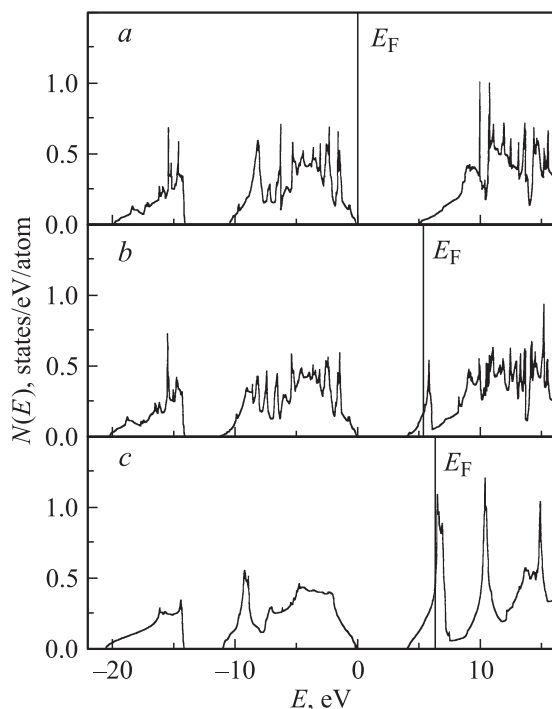


Рис. 4. Полные ПЭС кубического (алмазоподобного) нитрида бора (a), нитрида бора с низкой ($\sim 11.1\%$) (b) и высокой концентраций ($\sim 33.3\%$) водорода (c).

происходит сдвиг резкого пика ПЭС от E_F . Тем не менее большое значение $N(E_F)$ и наличие плоских участков спектра свидетельствуют о метастабильности подобного состояния. В целом водород влияет несущественно на объемный модуль кубического нитрида бора, который в случае алмазоподобной модификации нитрида бора уже имеет высокое значение (382.1 ГПа в чистом BN-z и 383.3 ГПа в BNH).

5. Заключение

Таким образом, проведенные расчеты идеальных модификаций нитрида бора показали, что учет нелокальных эффектов в рамках обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного потенциала несущественно влияет на электронные характеристики нитрида бора. Проведенная схема оптимизации структуры гексагонального нитрида бора впервые позволила получить значение объемного модуля в хорошем согласии с экспериментом. Показано, что в кубическом нитриде бора возможно присутствие растворенного водорода, но такие структуры крайне неустойчивы по отношению к внешним факторам. Структура гексагонального нитрида бора вблизи состава BNH с водородом в базальной плоскости (вариант 2) является метастабильной при определенных выше условиях, причем при уменьшении объема элементарной ячейки на $\sim 10\%$ наблюдается возрастание объемного модуля более чем в 2 раза по сравнению со значением для идеального BN-h, что

согласуется с экспериментом [12]. Отметим, что локализация водорода в гексагональном нитриде бора более вероятна вблизи поверхности. В [11] было показано, что водород в основном находится в междоузельном пространстве. Локализация водорода на поверхности может приводить к повышенной реакционной способности водорода с атомами примеси, которые имеются в исходных порошках при синтезе нитрида бора. В пользу этого предположения может свидетельствовать образование газовой фазы в реакционном объеме камеры сжатия [10]. Очищая поверхность от примесей, водород повышает плотность и прочность материала. Взаимодействие водорода с поверхностью (001) кубического нитрида бора может проходить по схеме, предложенной в работе [32] для алмаза. В этом случае необходимо рассмотреть образование димеров бора или азота вследствие нарушения координационного числа ближайших соседей на поверхности. Взаимодействие водорода с поверхностью (0001) в BN-h может быть сложнее и сильно зависеть от содержания азота и бора в рассматриваемой плоскости. Все эти вопросы нуждаются в детальных исследованиях и будут представлены в наших последующих работах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16336a).

Список литературы

- [1] А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [2] А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков, А.Н. Пилянкевич, Л.А. Шульман. *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора* (М., Металлургия, 1994).
- [3] J.H. Edgar. *J. Mater. Res.*, **7**, 235 (1992).
- [4] R.V. Heimann, J. Kleiman. *Shock-Induced Growth of Superhard Materials* (Berlin, Springer Verlag, 1988).
- [5] R.H. Wentof. *J. Chem Phys.*, **34**, 809 (1961).
- [6] F.P. Bundy, R.H. Wentorf. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1144 (1963).
- [7] T. Sato, T. Ishii, N. Setaka. *Commun. An. Ceram. Soc. C*, **65**, 162 (1982).
- [8] А.В. Курдюмов, Н.Ф. Островская, А.Н. Пилянкевич. *ДАН СССР*, **229**, 338 (1976).
- [9] E. Tani, T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito. *Jap. J. Appl. Phys.*, **14**, 1605 (1975).
- [10] Л.Ф. Верещагин, И.С. Гладкая, Г.А. Дубицкий, В.Н. Слесарев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **15**, 256 (1979).
- [11] В.А. Дедков. Автореф. канд. дис. (Томск, ТПУ, 1996).
- [12] I.A. Morosov, R.A. Morosova, T.D. Dubovik, A.I. Itsenko, L.V. Lavrin. *Abstract Book of NATO Int. Conf. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides* (Katseveli, Ukraine, 1997) p. 70.
- [13] J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **29**, 2131 (1984).
- [14] V.A. Catellani, M. Pasternak. *Phys. Rev. B*, **32**, 6997 (1985).
- [15] K.T. Park, K. Terakura, N. Hamada. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **20**, 1241 (1987).
- [16] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **44**, 7787 (1991).
- [17] О. Боев, С. Кулькова. *ФТТ*, **34**, 2218 (1992).
- [18] J. Furtmuller, J. Hafner, G. Kresse. *Phys. Rev. B*, **50**, 15 606 (1994).

- [19] V.A. Fomichev, M.A. Pumsh. J. Chem. Phys., **29**, 1015 (1968).
- [20] P. Blaha K. Shwartz, J. Luits. WIEN97 (Vienna, Vienna University of Technology, 1997); P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin, S.B. Trickey. Comput. Phys. Commun., **59**, 399 (1990).
- [21] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [22] D.M. Teter, G.V. Gibbs, M.B. Boisen, Jr., D.C. Allan, M.P. Teter. Phys. Rev. B, **52** (11), 8064 (1995).
- [23] E. Teleger, N. Kosuch, G. Wiech, A. Faessler. Phys. St. Sol. (b), **91**, 223 (1979).
- [24] Landolt-Bornstein. *New Series 1982 Physics of Group IV Elements and III-V Compounds Group*, ed. by O. Madelung (Berlin, Springer, 1982) v. 17a.
- [25] J. Zuman, D. Kolar. J. Phys., C, **5** (10), 3097 (1972).
- [26] R. Leapman, P. Fejes, J. Silcox. Phys. Rev. B, **28** (3), 2351 (1983).
- [27] M.L. Cohen. Mater. Sci. Eng. A, **209**, 1 (1996).
- [28] H.G. Driskamer, R.W. Lynch. Sol. St. Phys., **19**, 135 (1966).
- [29] В.А. Песин. Сверхтвердые материалы, **6**, 5 (1980).
- [30] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, M.L. Cohen. Nature, **337**, 349 (1989).
- [31] H. Freimuth, H. Wiechert, H.P. Schildberg, H.J. Lauter. Phys. Rev. B, **42** (1), 587 (1990).
- [32] M.D. Winn, M. Rassinger, J. Hafner. Phys. Rev. B, **55** (5), 5364 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

The influence of hydrogen on band structure and properties of boron nitride

S.E. Kulkova^{+}, D.V. Chudinov⁺, D.V. Khanin^{*+}*

** Institute of Strength Physics and Materials Science,
Siberian Branch of the Russian Academy of Science,
634021 Tomsk, Russia*

*+ Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia*