

ЗАГАДКИ КАРБИДА БОРА

© 2019 г. С. В. Коновалихин^{а, *}, В. И. Пономарев^б, Д. Ю. Ковалев^а, С. А. Гуда^б^а Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Осипьяна 8, Черноголовка, 142432 Россия
*e-mail: ksv17@ism.ac.ru^б Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Поступило в Редакцию 27 февраля 2019 г.

После доработки 27 февраля 2019 г.

Принято к печати 4 марта 2019 г.

В работе обсуждаются проблемы взаимосвязи состав–структура карбида бора. Для решения данных проблем предложена новая гипотеза, основанная на наличии в кристаллах каналов диаметром 2.7–2.9 Å, в которые могут внедряться атомы С или В. Возможность внедрения подтверждена результатами квантово-химических расчетов по программе VASP. Показано, что внедрение атомов в каналы изменяет параметры ячейки и деформирует фрагменты структур. Последнее может являться причиной образования моноклинных кристаллов карбида бора. По данным квантово-химических расчетов, параметры ячейки кристаллов карбида бора одинакового состава зависят от места внедрения атомов С в каналы.

Ключевые слова: карбид бора, квантово-химические расчеты методом функционала плотности, взаимосвязь состав–структура

DOI: 10.1134/S0044460X19100135

Карбид бора широко применяется в разных областях науки и техники. Соединение обладает высокой твердостью, имеет низкую теплопроводность и обладает высоким коэффициентом поглощения нейтронов [1–3]. Изучение свойств и строения карбида бора продолжается 160 лет. Тем не менее, в данной области имеется ряд нерешенных проблем. До сих пор не удалось установить взаимосвязь состав–структура (кристаллы одинакового состава существенно различаются по параметрам элементарной ячейки), не определено место внедрения углерода в структуру, не объяснено существование предельной концентрации углерода $\sigma \approx 20$ ат%. Актуальность этих проблем связана с тем, что свойства карбида бора, например твердость, теплопроводность, термостойкость, зависят от концентрации углерода.

Карбид бора является твердым раствором углерода в боре [2, 3]. Основным структурным элементом кристаллов является икосаэдр состава $B_{12-x}C_x$ ($0 \leq x \leq 1.6$) и связанная с ним ковалентной связью трехатомная группа состава $B_{3-z}C_z$ ($1 \leq z \leq 2$). В элементарной ячейке расположено три икосаэдра

и три трехатомных группы (рис. 1). Обычно состав карбида бора приводится как сумма составов икосаэдра и трехатомной группы. Например, кристалл из икосаэдра $B_{11}C$ и трехатомной группы $C-B-C$ записывается как $B_{12}C_3$ или B_4C . Особенностью твердых растворов является линейная зависимость метрики ячейки от концентрации компонен-

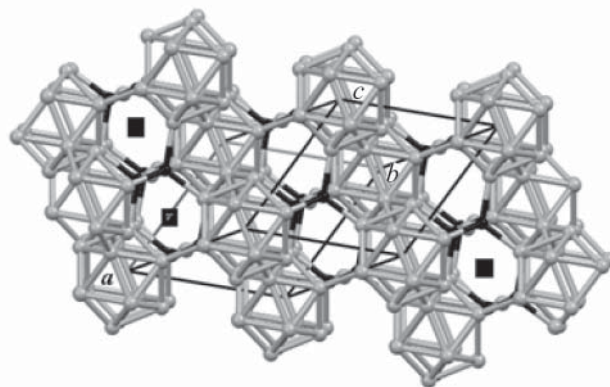


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры карбида бора состава $(B_{12})(BC_2)$ на плоскость ac . Атомы С показаны сферами черного цвета, атомы В – сферами серого цвета.

тов. Однако до настоящего времени установить такую зависимость у карбида бора не удалось [2–6]. Обнаружено, что даже у монокристаллов одинакового состава параметры ячейки существенно различаются. Например, у кристаллов состава $B_{13}C_2$ различие параметров a , c и V достигает 0.036(3), 0.100(3) Å и 7.10(5) Å³ соответственно. Похожие результаты были получены при нейтронографии поликристаллов карбида бора [4].

Дискутируются вопросы о месте внедрения углерода в структуру, составе трехатомной группы и возможности внедрения атома С в икосаэдр [2, 3, 6–9]. Еще одна проблема возникла после обнаружения моноклинных кристаллов карбида бора, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [10, 11]. До этого многочисленные рентгеноструктурные исследования показывали, что при $T \approx 300$ К карбид бора кристаллизуется в гексагональной сингонии [1–6, 12–21] с пространственной группой $R\bar{3}m$. Причины образования моноклинных кристаллов, изоструктурных гексагональным, неизвестны.

К настоящему моменту существуют две наиболее аргументированные, на наш взгляд, гипотезы, объясняющие указанные выше проблемы. Первая гипотеза связана с наличием вакансий в трехатомной группе [2–4, 22, 23]. По спектральным данным (ЯМР, ИК, КР спектроскопия), до 25% кристаллов карбида бора имеет трехатомные группы состава С–□–С (символом □ обозначена вакансия). Разное количество вакансий варьирует метрику ячейки. Этой версии противоречат результаты прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов карбида бора, согласно которым, вакансий в трехатомной группе нет [4, 15, 21]. Наличие вакансий ухудшает качество кристаллов и должно изменять их свойства. В первую очередь должны понижаться температура плавления и твердость. Экспериментально такого факта не наблюдается. Противоречит этой версии и вид теоретических рентгенограмм карбида бора с вакансиями в трехатомной группе. Рентгенограммы с таким распределением интенсивностей экспериментально не фиксировались [24].

Вторая гипотеза связана с вариативностью места внедрения атомов С в структуру [6, 25]. Внедрение атома С в разные позиции икосаэдров и трехатомных групп влияет на параметры эле-

ментарной ячейки по-разному. Эту версию подтверждают результаты рентгеноструктурных исследований карбидов бора [6, 25], сопоставление литературных структурных данных и результаты квантово-химических расчетов [26]. Например, у кристаллов состава $(B_{12})_3(BC_2)(B_2C)_2$ две полярных группы С–В–В могут иметь разную ориентацию относительно оси c ячейки: параллельную, при которой обе связи относительно оси c ячейки располагаются одинаково С–В–В или антипараллельную, когда одна связь вдоль оси c ориентирована как С–В–В, а другая как В–В–С. По данным квантово-химических расчетов, параметры ячейки в этих структурах различаются. При параллельной ориентации $a = b = 5.655$ Å, $c = 11.971$ Å, $V = 329.5$ Å³, а при антипараллельной $a = b = 5.666$ Å, $c = 11.957$ Å, $V = 332.6$ Å³. В пользу этой гипотезы говорят и данные рентгеноструктурных исследований моноклинных монокристаллов карбида бора. Фрагмент кристаллической структуры моноклинных кристаллов такой же, как у гексагональных [11]. Установлена связь между ячейками моноклинных и гексагональных кристаллов, т. е. найдены кристаллографические матрицы, с помощью которых можно преобразовать ячейки моноклинных кристаллов в ячейки гексагональных. Причиной понижения симметрии является обнаружение отражений, запрещенных правилами угасания для гексагональных кристаллов с пространственной группой $R\bar{3}m$. Кристаллохимическое моделирование показало, такие отражения появляются при искажении структуры даже одного из трех икосаэдров элементарной ячейки и(или) одной из трех трехатомных групп [11]. Противоречат этой гипотезе данные многочисленных рентгеноструктурных исследований моно- и поликристаллов карбидов бора, в которых запрещенных для гексагональных кристаллов отражений не обнаружено. Все сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что приведенные выше проблемы до сих пор не решены.

В данной работе предложена гипотеза, объясняющая несовпадение метрики ячейки карбида бора одинакового состава и образование моноклинных кристаллов. В основе гипотезы лежит особенность строения кристаллов карбида бора. Кристаллохимический анализ выявил наличие в кристаллах трехмерной сетки каналов. Диаметр

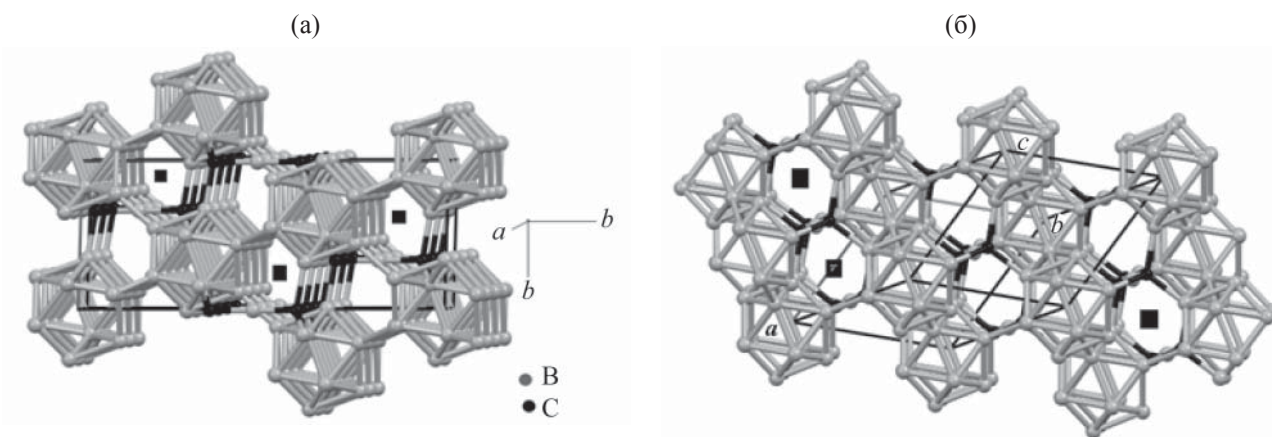


Рис. 2. Каналы 1 (а) и 2 (б) в карбиде бора. Центры некоторых каналов обозначены ■.

каналов равен 2.70–2.88 Å. Атомы, образующие стенки каналов, располагаются в разных плоскостях (рис. 2). В результате, расстояния между ближайшими атомами увеличиваются до 2.94–3.55 Å. Такая геометрия каналов делает возможным внедрение в них атомов С или В. Последнее может оказывать влияние на метрику ячейки и искажать строение икосаэдров и(или) трехатомных групп. Ниже приведены экспериментальные и теоретические доказательства в пользу этой гипотезы.

В качестве исходных данных использованы результаты рентгеноструктурных исследований кристаллов карбида бора, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6, 10, 11, 17]. В качестве исходной была выбрана структура карбида бора состава $B_{13}C_2$ [15]. Анализ кристаллической структуры позволил выделить несколько каналов. Два канала в направ-

лениях 100 и 010 (рис. 2), которые в дальнейшем, для краткости, будут называться «канал 1». Ось третьего канала (канал 2) совпадает с направлением 112 ячейки. При расчетах атом С поочередно помещали в 6 точек в канале 1 и в 9 точек в канале 2. Расстояние между точками составляло около 1 Å. Разное количество точек связано с различием периодов a и c ($c:a \approx 2.16$) и тем, что ось канала 2 расположена под углом к оси c . Для каждой точки расчет проводили с оптимизацией параметров ячейки.

В работе [14] приведены результаты рентгеноструктурных исследований монокристаллов карбида бора состава $(B_{12})_3(C_{1.5}B_{1.5})$. В работе сообщается об обнаружении слабого пика электронной плотности на расстоянии 1.376 Å от центрального атома трехатомной группы кристаллов. Пик идентифицирован как атом С с заселенностью позиции 0.043. Кристаллохимический анализ показал, что пики электронной плотности располагается приблизительно в центре канала 1 (рис. 2а). Одну стенку канала образуют трехатомные группы. С других сторон канал ограничен атомами В икосаэдров. Похожую геометрию имеют и каналы 2. Каналы 1 и 2 образуют трехмерную сетку и пересекаются между собой (рис. 2б).

Результаты расчетов модельных структур с атомом С в одной из 6 позиций канала 1 (рис. 3) и одной из 9 позиций канала 2 приведены в табл. 1 и 2. Целью расчетов являлось определение влияния внедрения углерода в каналы 1 и 2 на параметры элементарной ячейки и изменение общей энергии структуры.

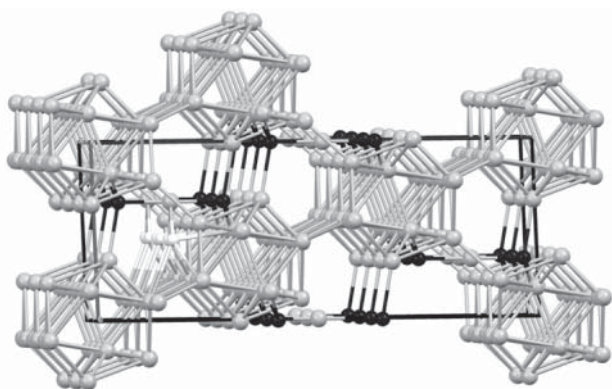


Рис. 3. Модельная структура карбида бора, для которой проводили расчеты. Позиции атомов С, внедренных в каналы 1, показаны сферами белого цвета.

Таблица 1. Результаты расчетов модельных структур с атомом С в канале 1^a

Позиция i	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\epsilon_t, \text{эВ/моль}$	$\epsilon_n, \text{ккал/моль}$	$\Delta, \text{ккал/моль}$
0	5.601	5.601	11.925	324.0	-318.317	-52.1	0.0
1	5.598	5.594	12.172	330.1	-324.234	-51.6	-136.4
2	5.602	5.568	12.119	327.4	-324.591	-51.6	-144.7
3	5.569	5.605	12.108	327.3	-324.670	-51.6	-146.5
4	5.580	5.608	11.934	323.4	-323.359	-51.4	-116.3
5	5.608	5.604	11.933	324.8	-323.359	-51.4	-116.3
6	5.600	5.601	12.161	330.5	-324.438	-51.6	-141.1

^a $\epsilon_t(0)$ – общая энергия структуры $(B_{12})_3(C_2B)_3$ без внедрения атома углерода; $\epsilon_t(i)$ – общая энергия структуры с внедрением атома углерода в позицию i , $\Delta = \epsilon_t(0) - \epsilon_t(i)$; ϵ_n – доля общей энергии, приходящаяся на один валентный электрон, величина ϵ_n обычно используется для сравнения стабильности соединений близкого состава, но с разным числом валентных электронов. Для структуры без внедрения атома углерода в каналы число валентных электронов в ячейке 141. При наличии атома углерода в канале 1 или 2 число валентных электронов в ячейке равно 145.

Таблица 2. Результаты расчетов модельных структур с атомом С в канале 2

Позиция i	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\epsilon_t, \text{эВ/моль}$	$\epsilon_n, \text{ккал/моль}$	$\Delta, \text{ккал/моль}$
0	5.601	5.601	11.925	324.0	-318.317	-52.1	0.0
1	5.552	5.552	12.135	324.0	-320.999	-51.0	-61.8
2	5.610	5.605	12.107	329.7	-324.665	-51.6	-146.4
3	5.610	5.605	12.108	328.1	-324.663	-51.6	-146.4
4	5.551	5.547	12.322	328.5	-320.281	-50.9	-45.3
5	5.602	5.611	12.161	331.0	-324.437	-51.6	-141.1
6	5.612	5.604	12.163	330.7	-324.394	-51.6	-140.1
7	5.606	5.593	12.146	329.9	-324.572	-51.6	-144.2
8	5.6362	5.6346	11.992	328.5	-324.534	-51.6	-143.4
9	5.6351	5.6346	12.011	327.8	-320.722	-51.0	-55.5

Расчеты показали, что внедрение атома С в каналы 1 и 2 не дестабилизирует структуру. Параметры ячейки увеличиваются (табл. 1, 2). По сравнению со структурой карбида бора без атомов С в каналах доля общей энергии на один электрон уменьшается. Однако для разных точек каналов 1 и 2 эта величина остается фактически неизменной.

В качестве структурного параметра, отражающего изменение метрики элементарной ячейки, был выбран объем ячейки. По данным квантово-химических расчетов, объем ячейки кристалла без атома С в канале (324.0 Å^3) существенно мень-

ше экспериментального значения (330.7 Å^3 [16]). Внедрение атома С в каналы сблизило экспериментальный и расчетный объемы (рис. 4).

Установлено, что объем ячейки зависит от места расположения атома С в канале. Это касается точек в которых расположение атомов С наиболее вероятно, т. е. точек с минимальным значением ϵ_t . Такими позициями являются точки с $i = 2, 3, 6$ в канале 1 и $i = 2, 3, 7, 8$ в канале 2. Различие объема ячейки в этих точках достигает 3.1 Å^3 (табл. 1, 2). Полученные данные позволяют объяснить эффект несовпадения метрики ячейки у кристаллов

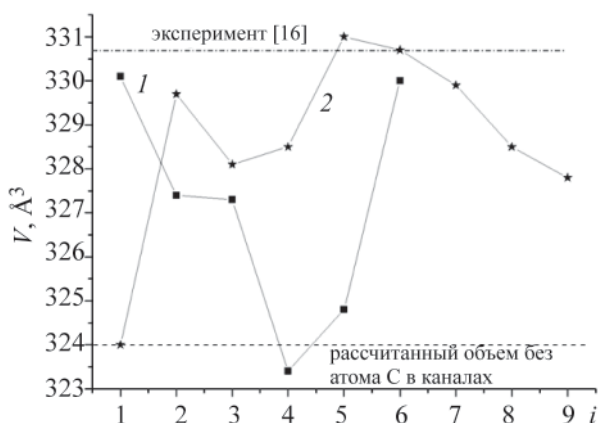


Рис. 4. Изменение объема элементарной ячейки в зависимости от места внедрения атома C в каналы 1 (1) и 2 (2).

одинакового состава. Каналов 1 в ячейке десять, каналов 2 — четыре. Таким образом, размещение одного атома C в любом из каналов равносильно его внедрению в одну из 14 позиций, т. е. заселенность позиции равна 0.07. Это значение близко к величине заселенности установленной в [14]. Кристаллохимическое моделирование показало, что внедрение в канал атома C с такой низкой заселенностью позиции не вызывает значимых изменений вида рентгенограмм.

Сопоставление величин ϵ_t позволяет оценить величину энергетического барьера перемещения атома C по каналам 1 и 2. Величину барьера рассчитывали как разность энергий между наиболее энергетически выгодной и наименее энергетически выгодной структуры. По данным квантово-химических расчетов, величина барьера существенно различается: 28.4 ккал/моль для канала 1 и 101.1 ккал/моль для канала 2. Величина барьера перемещения атома C по каналу 1 меньше энергетического барьера диффузии атомов бора в твердом растворе SiC 81 ккал/моль [27]. Величина барьера для канала 2 больше, но сопоставима. Ранее при оценке барьера перемещения атома Mg по каналам в кристаллах $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ нами было получено значение около 65 ккал/моль [28]. Кристаллы $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ состоят из икосаэдров B_{12} , трехатомных групп C-B-C и групп C=C , связывающих икосаэдры. Другими словами кристаллы $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ имеют близкое к карбиду бора строение.

По данным квантово-химических расчетов, размещение атома углерода в канале деформиру-

ет близлежащую трехатомную группу. Валентный угол цепочки C-B-C становится меньше 180° , длины связей C-B различаются на 0.02 Å . Деформируется и икосаэдр, смещая близлежащий атом икосаэдра B_i . В результате, связи $\text{B}_i\text{-B}$ отличаются от связей B-B пяти других кристаллографически эквивалентных атомов икосаэдра. В работе [11] было показано, что такие деформации вызывают появление отражений, запрещенных правилами угасания для кристаллов с пространственной группой $R\bar{3}m$. Последнее приводит к понижению сингонии кристаллов. В результате, в ходе рентгеноструктурных исследований обнаруживаются моноклинные кристаллы карбида бора с аналогичной структурой. Способствует этому и неравенство параметров a и b элементарной ячейки.

Стоит отметить, что моноклинные кристаллы карбида бора обнаружены только в продуктах реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Эти реакции отличаются высокими (100 град/мин) скоростями охлаждения продуктов реакции. Печные методы синтеза сопровождаются более медленным (1–2 град/мин) охлаждением [29]. Вероятность заморозки отдельных атомов в канале при высокой скорости охлаждения вещества гораздо выше. Возможно, что в реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза кристаллов с атомами в каналах образуется больше, чем при других методах синтеза. Последнее может являться причиной образования больших (размером 0.5×0.5×0.5 мм) монокристаллов карбида бора. Необходимо отметить, что отражения, запрещенные правилами угасания для кристаллов с пространственной группой $R\bar{3}m$, были обнаружены и другими авторами [20, 30, 31].

Ранее, в работах [3, 32] обнаружены изменения спектров КР и коэффициента теплового расширения кристаллов карбида бора в области температур 713–725 К. Можно предположить, что причиной этого является понижение барьера перемещения атомов C по каналам. В работах [14, 33] отмечено, что амплитуда тепловых колебаний центрального атома трехатомной группы в направлении, перпендикулярном оси c ячейки, в 2–3 раза выше, чем в других направлениях. Увеличение амплитуды тепловых колебаний при повышении температуры может расширить канал, уменьшив барьер перемещения атома C по каналу. Именно таким образом

происходит перемещение ионов в суперионных проводниках [34]. Понижение барьера перемещения атомов может сказаться на физических свойствах карбида бора.

Таким образом, предложена гипотеза, объясняющая особенности взаимосвязи строения и состава карбида бора. Гипотеза основана на предположении о внедрении атомов С в каналы структуры карбида бора. Анализ экспериментальных данных и результаты квантово-химических расчетов согласуются с этой гипотезой. Проведена оценка изменения параметров элементарной ячейки при внедрении атомов С в каналы. Показано, что предложенная гипотеза объясняет разброс метрики ячейки у кристаллов одинакового состава и причины образования моноклинных кристаллов карбида бора, изоструктурных гексагональным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценку влияния размещения атома С в каналах на метрику ячейки проводили с помощью квантово-химических расчетов по программе VASP [35] на суперкомпьютере Блохин Южного федерального университета. Расчеты осуществляли методом функционала плотности (DFT) с учетом обменно-корреляционного функционала (PBE), метода обобщенного градиента (GGA) и метода расширенных плоских волн (PAW). Ранее [26] нами было определено, что для расчетов структур карбида бора предпочтительным является k -point $3 \times 3 \times 3$. Такой параметр использовался в данной работе. При проведении расчетов учитывали спиновую поляризацию и варьировали параметры элементарной ячейки. Рисунки выполнены в программе Mercury 3.3 [36].

Работа была представлена в качестве устного доклада в рамках Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (12-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21–27 мая 2018 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988. 216 с.
2. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. N 11. P. 3605. doi 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x
3. Werheit H. // Solid State Sci. 2016. Vol. 60. P. 45. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.006
4. Morosin B., Kwei G.H. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 19. P. 8031.
5. Gosset D., Colin M. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 183. N 2. P. 161. doi 10.1016/0022-3115(91)90484-0
6. Пономарев В.И., Ковалев И.Д., Коновалихин С.В., Вершинников В.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 420; Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Konovalikhin S.V., Vershinnikov V.I. // Crystallography Rep. 2013. Vol. 58. N 3. P. 422. doi 10.1134/S1063774513030188
7. Mauri F., Vast N., Pickard Ch.J. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. N 8. P. 1247. doi 10.1103/PhysRevLett.87.085506
8. Balakrishnarajan M.M., Pancharatna P.D., Hoffmann R. // New J. Chem. 2007. Vol. 31. N 4. P. 473. doi 10.1039/b618493
9. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 8. С. 1586; Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 84. N 8. P. 1445. doi 10.1134/S0036024410080297
10. Штейнберг А.С., Радучев В.А., Денисевич В.В., Пономарев В.И., Мамян С.С., Канаев И.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. N 2. С. 370; Shteinberg A.S., Raduchev V.A., Denisevich V.V., Ponomarev V.I., Mamyan S.S., Kanaev I.A. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1991. Vol. 317. N 2. P. 370.
11. Коновалихин С.В., Пономарев В.И., Шилов Г.В., Ковалев И.Ю. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 8. С. 1694; Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I., Shilov G.V., Kovalev I.D. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 8. P. 1648. doi 10.1134/S0022476617080236
12. Жданов, Г.С., Севастьянов, Н.Г. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. С. 432; Zhdanov G.S., Sevastyanov N.G. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1941. Vol. 32. P. 832.
13. Clark H.K., Hoard J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. N 5. P. 2115. doi 10.1021/ja01251a026
14. Yakel H.L. // Acta Crystallogr. (B). 1975. Vol. 31. N 7. P. 1797. doi 10.1107/S0567740875006267
15. Kirfel A., Gupta A., Will G. // Acta Crystallogr. (B). 1979. Vol. 35. N 5. P. 1052. doi 10.1107/S0567740879005562
16. Will G., Kossobutzki K.H. // J. Less-Common Met. 1976. Vol. 44. P. 87. doi 10.1016/0022-5088(76)90120-X

17. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 2. С. 229; Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 2. P. 197. doi 10.1134/S0036023609020053
18. Rivers M.L., Prakapenka V.B., Kubo A., Pullins C., Hall C.M., Jacobsen S.D. // High Press. Res. 2008. Vol. 28. P. 273. doi 10.1080/08957950802333593
19. Sologub O., Michiue Yu., Mori T. // Acta Crystallogr. (E). 2012. Vol. 68. P. 67. doi 10.1107/S1600536812033132
20. Dera P., Manghnani M.H., Hushur A., Hu Yi, Tkachev S.T. // J. Solid State Chem. 2014. Vol. 215. P. 85. doi 10.1016/j.jssc.2014.03.018
21. Mondal S., Bykova E., Dey S., Ali Sk I., Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L., Parakhonskiy G., van Smalalen S. // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 19330. doi 10.1038/srep19330
22. Werheit H., Au T., Schmechel R., Shalamberidze S.O., Kalandze G.I., Eristavi A.M. // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 154. P. 79. doi 10.1006/jssc.2000.881
23. Werheit H. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. Vol. 19. P. 186207. doi 10.1088/0953-8984/19/18/186207
24. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1129; Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2016. Vol. 90. N 7. P. 1503. doi 10.1134/S0036024416070141
25. Kovalev I. D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2012. Vol. 21. N 2. P. 134. doi 10.3103/S1061386212020033
26. Коновалихин С.В., Ковалев Д.Ю., Гуда С.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 11. С. 1810; Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Guda S.A. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 11. P. 2241. doi 10.1134/S0044453718110183
27. Сафаралиев Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния. М.: Физматлит, 2011. С. 44.
28. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 10. С. 2107; Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2016. Vol. 90. N 10. P. 2107. doi 10.1134/S0036024416100186
29. Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch. // Int. Mat. Rev. 2010. Vol. 55. N 1. P. 4. doi 10.1179/095066009X12506721665211
30. He J.L., Shen Z.Q., Wu E. Liu Z.Y., He L.L., Yu D.L., Guo L.C., Wu Q.H., Luo X.G., Hu Q.K., Li D.C. Yanagiasawa O., Tian Y.J. // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 437. N 1–2. P. 238. doi 10.1016/j.jallcom.2006.07.097
31. Yu Z.-Y., Fu X., Zhu J. // Sci. China Tech. Sci. 2011. Vol. 54. N 8. P. 2119. doi 10.1007/js11431-011-44/2-T
32. Коновалихин С.В., Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И. // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 5. С. 721. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I. // High Temperature. 2018. Vol. 56. N 5. P. 668. doi 10.31857/S004036440003359-8
33. Коновалихин С.В., Пономарев С.В. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1639; Konovalikhin S.V., Ponomarev V.I. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2015. Vol. 89. N 10. P. 1850. doi 10.1134/S0036024415100155
34. Иванов-Шиц А.К., Мурун А.В. Ионика твердых тел. СПб: СПбГУ, 2000. Т. 1. 616 с.
35. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., Van de Streek J., Wood P.A. // J. Appl. Crystallogr. 2008. Vol. 41. P. 466. doi 10.1107/S0021889807067908
36. Kresse G., Furthmüller J. // J. Phys. Rev. (B). 1996. Vol. 54. P. 11169. doi 10.1103/PhysRevB.54.11169

Boron Carbide Secrets

S. V. Konovalikhin^{a,*}, V. I. Ponomarev^b, D. Yu. Kovalev^a, and S. A. Guda^b

^a A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of the Russian Academy of Sciences, ul. Osipyana 8, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: ksv17@ism.ac.ru

^b Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Received February 27, 2019; revised February 27, 2019; accepted March 4, 2019

The paper discusses the problems of the composition–structure relationship of boron carbide. To solve these problems, a new hypothesis was proposed based on the presence of channels with a diameter of 2.7–2.9 Å in crystals, into which C or B atoms can be embedded. The possibility of incorporation is confirmed by the results of quantum-chemical calculations using the VASP program. It was shown that the introduction of atoms into channels changes the parameters of the cell and deforms fragments of structures. The latter may be the cause of the formation of monoclinic crystals of boron carbide. According to quantum chemical calculations, the cell parameters of boron carbide crystals of the same composition depend on the site of incorporation of C atoms into the channels.

Keywords: boron carbide, DFT quantum-chemical calculations, composition–structure relationship