

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственный университет, 2019

**AB INITIO РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
BN СЛОЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ sp - И sp^2 -
ГИБРИТИЗИРОВАННЫХ АТОМОВ**

Д.С. Ряшенцев, Е.А. Беленков

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

ryashentsev_dmitry@mail.ru, belenkov@csu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.511

Аннотация: *BN* слои со структурой, подобной структуре графина были теоретически исследованы методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Модельное построение структуры $sp + sp^2$ полиморфных разновидностей *BN* слоев было выполнено на основе слоев гексагонального нитрида бора путем замены межатомных связей двухатомными молекулярными *BN* фрагментами. В результате теоретического анализа установлена возможность существования семи основных структурных разновидностей графиноподобного нитрида бора. Однако, при геометрической оптимизации устойчивыми оказались только шесть *BN* полиморфов. Структура полиморфа $BN - L_6 - \gamma_3$ трансформировалась в структуру исходного слоя $BN - L_6$. Энергия сублимации графиноподобных *BN* слоев варьируется в диапазоне от 16,29 до 17,00 эВ / (*BN*), ширина запрещенной зоны – от 2,14 до 4,02 эВ. Слоевая плотность *BN* слоев изменяется от 0,33 до 0,58 мг/м².

Ключевые слова: нитрид бора, первопринципные расчеты, кристаллическая структура, электронные свойства, полиморфизм.

1. Введение

Нитрид бора может существовать в виде различных структурных разновидностей, подобных структурным разновидностям углеродных соединений [1-4]. Экспериментально синтезированы *BN* материалы со структурой подобной алмазу и графену [5, 6]. Вероятно, возможно существование и других нитрид борных соединений, являющихся аналогами различных углеродных соединений, например, графиновых соединений. Графин (graphyne) – это гибридная разновидность углеродных материалов со слоевой структурой, в которой атомы углерода находятся в sp - и sp^2 -гибритизированных состояниях [7, 8]. Некоторые из подобных *BN* материалов были исследованы теоретически в ряде работ [9, 10]. Однако возможно существование большего разнообразия таких нитридборных соединений.

В связи с вышеизложенным в данной работе теоретически исследована структура и электронные свойства всех основных $sp + sp^2$ структурных разновидностей *BN*, которые могут быть сформированы на основе гексагонального нитрида бора.

2. Методы

Модельное построение $sp+sp^2$ структурных разновидностей BN было выполнено по методике, предложенной ранее в работах [7, 8, 11] для теоретического анализа возможной структуры графиновых соединений. В качестве исходного слоя для модельного построения был использован гексагональный нитрид бора $BN-L_6$. Подобно слоям графина, $sp+sp^2$ полиморфы нитрида бора, формирующиеся на основе слоя $BN-L_6$ могут быть α -, β - и γ -типов. Теоретический анализ показал, что существуют одна структурная разновидность слоев α -типа и по три разновидности слоев β - и γ -типов. Модельно построенные слои нитрида бора с графиноподобной структурой были подвергнуты геометрической оптимизации методами теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA). Оптимизация выполнялась для трехмерных кристаллов, представляющих собой стопки слоев разного типа. Расстояние между слоями в стопке было выбрано равным 10 \AA , так чтобы слои в стопках не искажали структуру соседних слоев. Расчеты проводились для k -точечных сеток: $12 \times 12 \times 12$. Энергия сублимации рассчитывалась как разность между полной энергией на молекулярную группу BN в слоях нитрида бора и энергией изолированных атомов бора и азота.

3. Результаты и обсуждение , практические рекомендации

В процессе геометрической оптимизации один из семи модельно построенных слоев ($BN-L_6-\gamma3$) оказался неустойчивым, и его структура трансформировалась в структуру слоя гексагонального нитрида бора. Структура остальных модельно построенных слоев нитрида бора оказалась устойчивой. На рис. 1 приведены изображения геометрически оптимизированной структуры шести BN -слоев со структурой, подобной структуре графиновых слоев α -, β - и γ -типов. Кристаллические решетки нитридоборных слоев относятся к гексагональным, косоугольным или прямоугольным решеткам Браве. В элементарных ячейках слоев содержатся от 4 до 18 атомов. Во всех слоях, за исключением слоя $BN-L_6-\beta3$ фрагменты линейных BN цепочек оказались прямыми. В слое $BN-L_6-\beta3$ цепочки изогнуты. Координаты атомов в элементарных ячейках BN слоев приведены в Таблице 1. Кроме того были измерены межатомные расстояния в структурах слоев, численные значения которых приведены в Таблице 2. Межатомная связь R_4 характеризует расстояние между атомами в фрагменте линейной цепочки. Эта связь самая короткая и ее значения варьируются в диапазоне от $1,241\text{ \AA}$ до $1,274\text{ \AA}$.

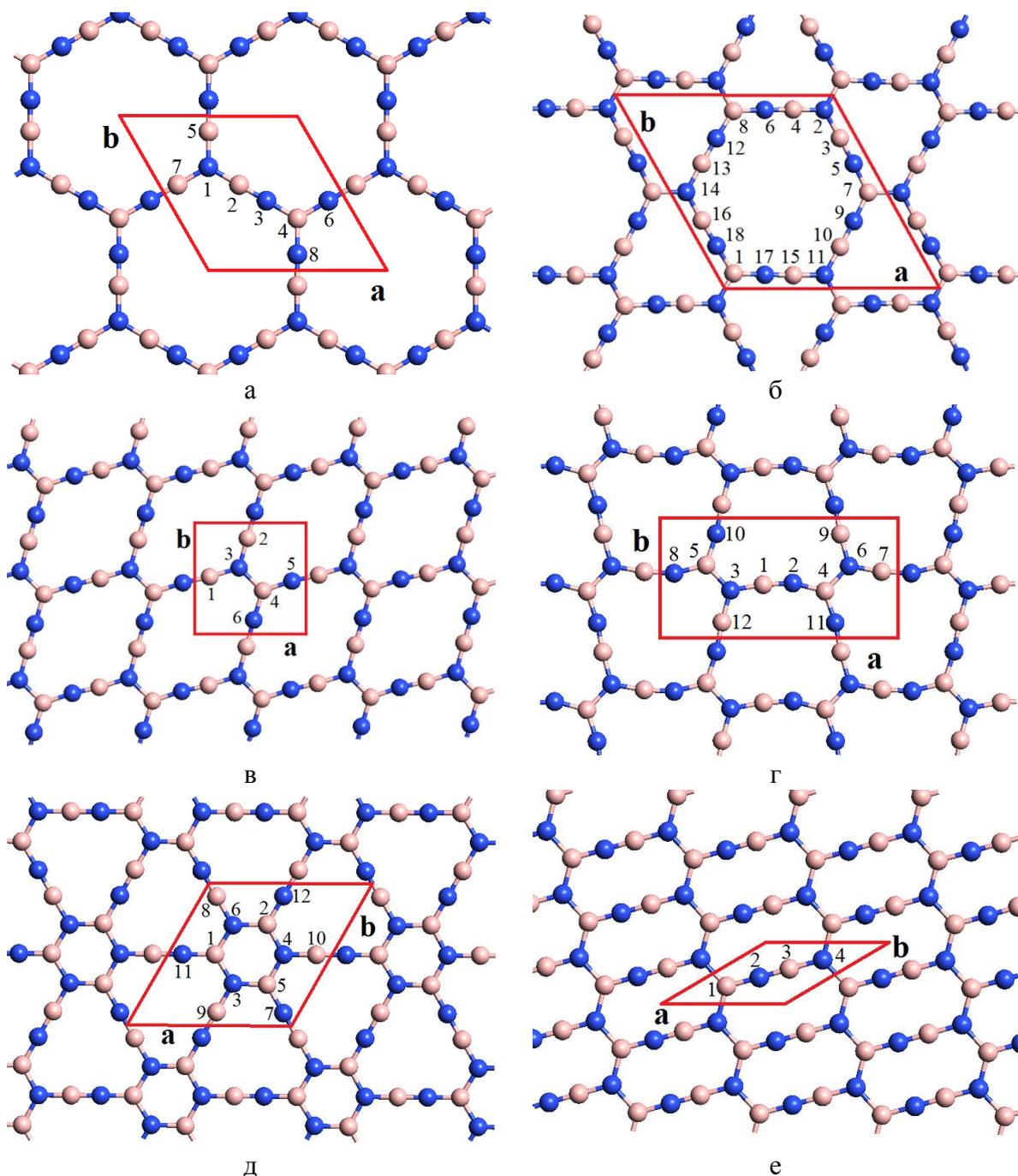


Рис. 1. Структура полиморфных разновидностей графिनоподобных слоев нитрида бора, геометрически оптимизированная в результате DFT-GGA расчетов: а – $BN-L_6-\alpha 1$, б – $BN-L_6-\beta 1$, в – $BN-L_6-\beta 2$, г – $BN-L_6-\beta 3$, д – $BN-L_6-\gamma 1$, е – $BN-L_6-\gamma 2$.

Три другие связи R_1, R_2 и R_3 соответствуют расстоянию от исходного трехкоординированного атома до соседних атомов. Длины этих связей существенно больше – их длина изменятся от $1,389\text{\AA}$ до $1,532\text{\AA}$. Разные длины межатомных связей обусловлены различной электронной

плотностью в межатомном пространстве. Максимальная электронная плотность наблюдается в промежутке между атомами фрагмента линейной цепочки. Кроме нахождения структурных параметров были выполнены расчеты некоторых физических характеристик, численные значения которых приведены в Таблице 3.

Таблица 1. Координаты атомов в элементарных ячейках BN слоев с графитоподобной структурой (значения приведены в долях векторов элементарных трансляций).

№	Атом	X, a	Y, b	№	Атом	X, a	Y, b	№	Атом	X, a	Y, b
$BN - L_6 - \alpha 1$											
1	B	0,342	0,683	4	N	0,675	0,350	7	N	0,458	0,915
2	N	0,458	0,568	5	N	0,110	0,568	8	B	0,906	0,465
3	B	0,560	0,465	6	B	0,560	0,120	-	-	-	-
$BN - L_6 - \beta 1$											
1	B	0,926	0,926	7	B	0,091	0,509	13	B	0,790	0,363
2	N	0,082	0,082	8	B	0,509	0,091	14	N	0,935	0,509
3	B	0,082	0,227	9	N	0,233	0,658	15	B	0,654	0,936
4	B	0,227	0,082	10	B	0,363	0,790	16	B	0,936	0,654
5	N	0,084	0,360	11	N	0,509	0,935	17	N	0,785	0,934
6	N	0,360	0,084	12	N	0,658	0,233	18	N	0,933	0,785
$BN - L_6 - \beta 2$											
1	B	0,457	0,117	3	N	0,379	0,386	5	N	0,509	0,872
2	B	0,108	0,460	4	B	0,593	0,604	6	N	0,862	0,525
$BN - L_6 - \beta 3$											
1	B	0,443	0,445	5	B	0,203	0,611	9	B	0,770	0,873
2	N	0,568	0,458	6	N	0,806	0,603	10	N	0,246	0,878
3	N	0,306	0,397	7	B	0,943	0,555	11	N	0,746	0,122
4	B	0,703	0,388	8	N	0,068	0,542	12	B	0,270	0,126
$BN - L_6 - \gamma 1$											
1	B	0,508	0,730367	5	B	0,297	0,30649	9	B	0,102	0,518
2	B	0,721	0,518782	6	N	0,715	0,72487	10	B	0,509	0,112
3	N	0,302	0,518292	7	N	0,097	0,1065	11	N	0,508	0,930
4	N	0,509	0,31249	8	B	0,915	0,9251	12	N	0,921	0,519
$BN - L_6 - \gamma 2$											
1	B	0,716	0,297	3	B	0,432	0,568	-	-	-	-
2	N	0,572	0,443	4	N	0,285	0,714	-	-	-	-

Слоевая плотность ρ структурных разновидностей нитрида бора варьируется от 0,333 мг/м² для слоя $BN - L_6 - \gamma 2$ до 0,581 мг/м² для слоя $BN - L_6 - \gamma 2$. По вычисленным значениям полной энергии E_{total} , приходящейся на одну BN молекулярную группу были рассчитаны

энергии сублимации BN -слоев. Удельная энергия сублимации E_{sub} , рассчитанная для BN -графитовых слоев минимальна для слоя $BN-L_6-\alpha1$, и составляет $16,29 \text{ эВ}/(BN)$, а максимальна для слоя $BN-L_6-\gamma1$ – $17,00 \text{ эВ}/(BN)$. Поэтому слой $BN-L_6-\gamma1$ должен быть наиболее стабильным структурным сортом. Однако энергии сублимации новых полиморфных модификаций BN достаточно высоки, так что эти слои могут стабильно существовать в нормальных условиях.

Таблица 2. Длины межатомных связей и углы между связями в BN слоях с графитоподобной структурой.

Структура	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$R_3, \text{Å}$	$R_4, \text{Å}$	$\varphi_{1-2}, ^\circ$	$\varphi_{1-3}, ^\circ$	$\varphi_{2-3}, ^\circ$	$\varphi_{3-4}, ^\circ$
$BN-L_6-\alpha1$	1,420	1,420	1,420	1,263	120,01	120,00	119,99	179,99
$BN-L_6-\beta1$	1,406	1,509	1,406	1,270	119,77	120,41	119,82	179,00
$BN-L_6-\beta2$	1,395	1,490	1,395	1,241	117,42	125,18	117,40	174,35
$BN-L_6-\beta3$	1,493	1,408	1,409	1,272	121,16	124,05	114,78	173,22
$BN-L_6-\gamma1$	1,466	1,466	1,404	1,274	122,73	118,55	118,73	179,89
$BN-L_6-\gamma2$	1,532	1,508	1,389	1,267	122,46	118,23	119,32	178,92

Таблица 3. Структурные параметры и некоторые свойства BN слоев с графитоподобной структурой

Параметр	$BN-L_6-\alpha1$	$BN-L_6-\beta1$	$BN-L_6-\beta2$	$BN-L_6-\beta3$	$BN-L_6-\gamma1$	$BN-L_6-\gamma2$
Сингония	Hex	Hex	Mon	Orth	Hex	Mon
$a, \text{Å}$	7,120	9,671	5,010	1,012	7,011	4,983
$b, \text{Å}$			4,936	5,024		4,933
$\varphi, ^\circ$	120	120	90	90	120	148,9
N_a , атом	8	18	6	12	12	4
E_{total} , эВ/ (BN)	-351,58	-351,87	-351,88	-351,84	-352,30	-351,99
E_{sub} , эВ/ (BN)	16,29	16,58	16,58	16,55	17,00	16,69
Δ , эВ	3,927	3,885	3,904	3,892	4,016	2,135
ρ , мг/м ²	0,375	0,458	0,500	0,486	0,581	0,333

Также были рассчитаны зонная структура и плотность электронных состояний полиморфных разновидностей графитоподобного нитрида бора – их изображения приведены на рис. 2 и 3.

Максимальная ширина запрещенной зоны Δ на уровне энергии Ферми характерна для слоя $BN-L_6-\gamma1$ и составляет $4,02 \text{ эВ}$, а минимальна для слоя $BN-L_6-\gamma2$ – $2,14 \text{ эВ}$. Таким образом, электронные свойства полиморфных разновидностей нитрида бора можно варьировать в

достаточно широком диапазоне, синтезируя различные полиморфные разновидности графिनopodobного нитрида бора. Эти новые слоевые разновидности BN могут найти практическое применение при создании нанoeлектронных устройств.

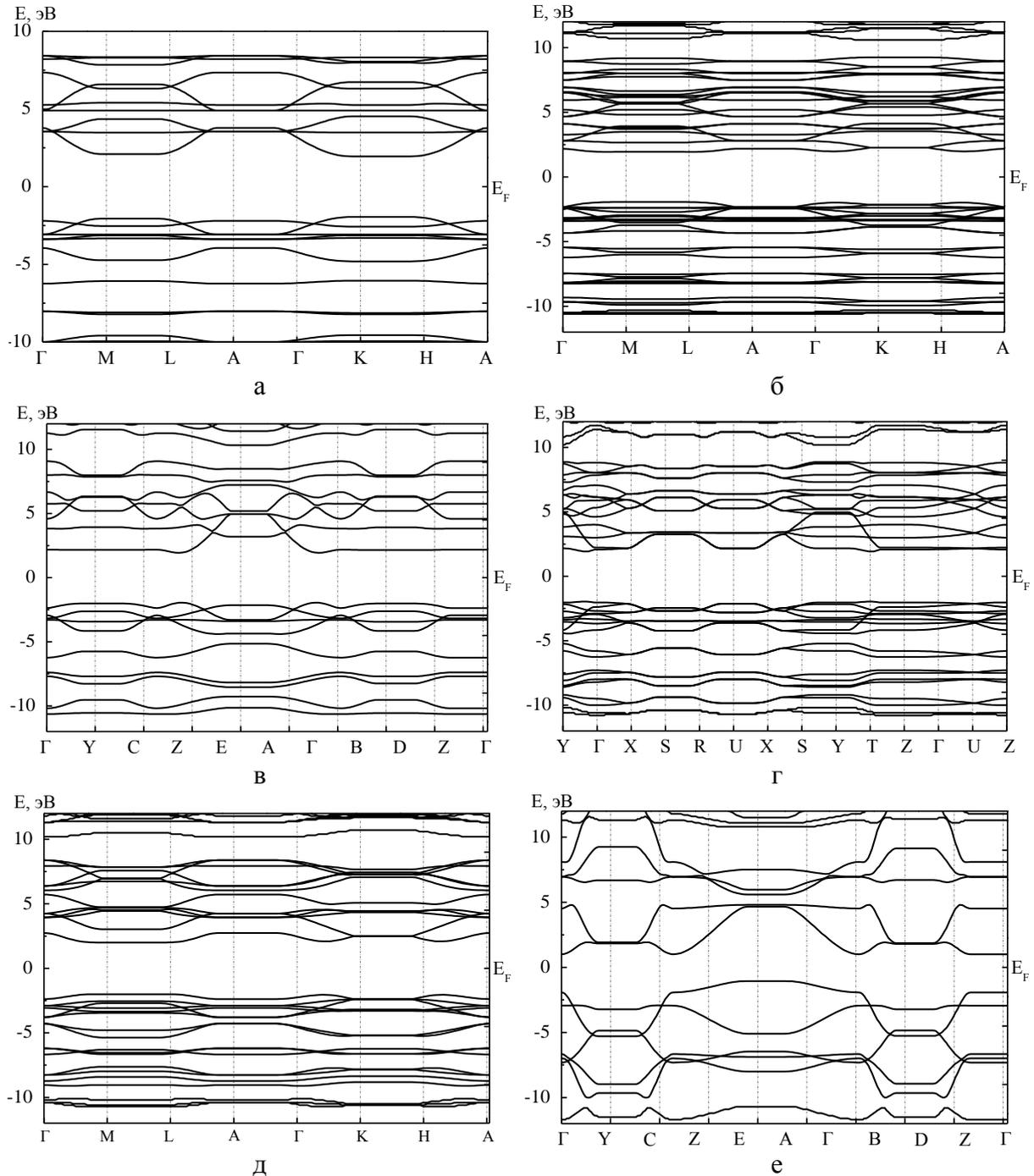


Рис. 2. Зонная структура BN слоев с графिनopodobной структурой, сформированных на основе гексагонального нитрида бора: а – $BN-L_6-\alpha 1$, б – $BN-L_6-\beta 1$, в – $BN-L_6-\beta 2$, г – $BN-L_6-\beta 3$, д – $BN-L_6-\gamma 1$, е – $BN-L_6-\gamma 2$. E_F – уровень Ферми принят за начало отсчета на оси энергий.

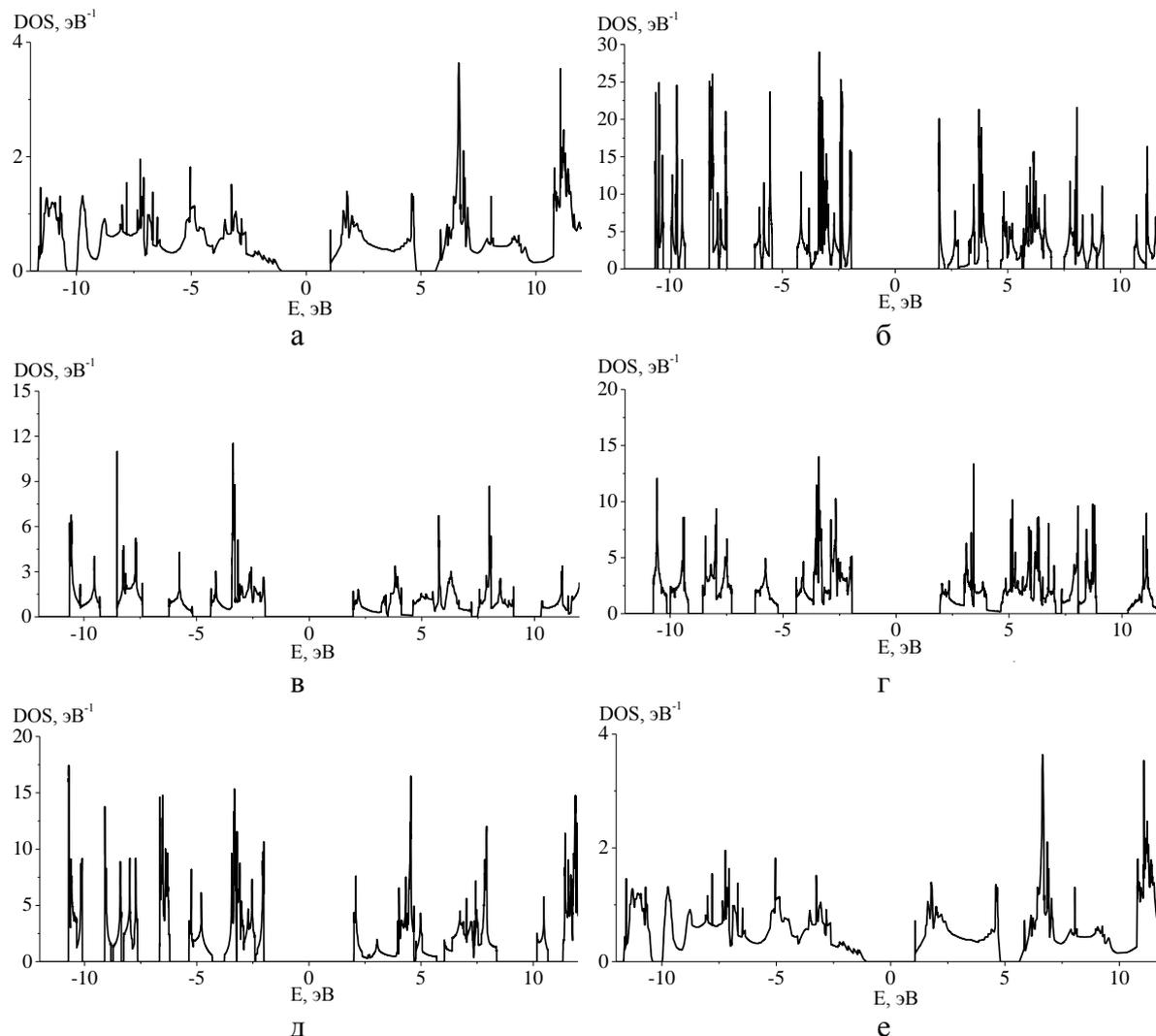


Рис. 3. Плотность электронных состояний BN слоев с графитоподобной структурой, сформированных на основе гексагонального нитрида бора: а – $BN-L_6-\alpha 1$, б – $BN-L_6-\beta 1$, в – $BN-L_6-\beta 2$, г – $BN-L_6-\beta 3$, д – $BN-L_6-\gamma 1$, е – $BN-L_6-\gamma 2$.

Библиографический список:

1. **Rodríguez-Hernández, P.** Electronic and structural properties of cubic BN and BP / P. Rodríguez-Hernández, M. González-Díaz, A. Muñoz // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – I. 20. – P. 14705-14708.
2. **Robertson, J.** Electronic structure and core exciton of hexagonal boron nitride / J. Robertson // *Physical Review B*. – 1984. – V. 29. – I. 4. – P. 2131-2137.
3. **Inaba, A.** Low-temperature heat capacity of wurtzite-type boron nitride / A. Inaba, A. Yoshiasa // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 36. – Part 1. – № 9A. – P. 5644-5645.
4. **Ryashentsev, D.S.** New BN polymorphs with two-dimensional structure / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 537. – Art. № 022060. – 4 p.
5. **Litvinov, D.** Semiconducting cubic boron nitride / D. Litvinov, A. Charles, C.A. Taylor II,

- R. Clarke // *Diamond and Related Materials*. – 1998. – V. 7. – I. 2-5. – P. 360-364.
6. **Solozhenko, V.L.** Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800 K / V.L. Solozhenko, T. Peun // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1997. – V. 58. – I. 9. – P. 1321-1323.
7. **Belenkov, E.A.** Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the sp and sp^2 hybridized states / E.A. Belemkov, V.V. Mavrinskii, T.E. Belenkova, V.M. Chernov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2015. – V. 120. – I. 5. – P. 820-830.
8. **Belenkov, E.A.** Graphynes: advanced carbon materials with layered structure / E.A. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V.V. Mavrinskii // *Handbook of grapheme, I-VIII*; ed. by E. Celasco, A.N. Chaika, T. Stauber, et al. – Hoboken: Wiley & Sons, Inc., 2019. – Ch. 4. – P. 113-150.
9. **Zhang, Y.** First-principle study of graphyne-like BN sheet: Electronic structure and optical properties / Y. Zhang, J. Yun, K. Wang, et al. // *Computational Materials Science*. – 2017. – V. 136. – P. 12-19.
10. **Li, X-D.** Predicting the structural and electronic properties of two-dimensional single layer boron nitride sheets / X-D. Li, X-L. Cheng // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – V. 694. – P. 102-106.
11. **Belenkov, E.A.** Structure and electronic properties of graphyne layers modeled on layers of graphene L_{3-12} / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii // *Letters on Materials*. – 2018. – V. 8. – I. 2. – P. 169-173.

References:

1. **Rodríguez-Hernández, P.** Electronic and structural properties of cubic BN and BP / P. Rodríguez-Hernández, M. González-Díaz, A. Muñoz // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – I. 20. – P. 14705-14708.
2. **Robertson, J.** Electronic structure and core exciton of hexagonal boron nitride / J. Robertson // *Physical Review B*. – 1984. – V. 29. – I. 4. – P. 2131-2137.
3. **Inaba, A.** Low-temperature heat capacity of wurtzite-type boron nitride / A. Inaba, A. Yoshiasa // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 36. – Part 1. – № 9A. – P. 5644-5645.
4. **Ryashentsev, D.S.** New BN polymorphs with two-dimensional structure / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 537. – Art. № 022060. – 4 p.
5. **Litvinov, D.** Semiconducting cubic boron nitride / D. Litvinov, A. Charles, C.A. Taylor II, R. Clarke // *Diamond and Related Materials*. – 1998. – V. 7. – I. 2-5. – P. 360-364.
6. **Solozhenko, V.L.** Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800 K / V.L. Solozhenko, T. Peun // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1997. – V. 58. – I. 9. – P. 1321-1323.
7. **Belenkov, E.A.** Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the sp and sp^2 hybridized states / E.A. Belemkov, V.V. Mavrinskii, T.E. Belenkova, V.M. Chernov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2015. – V. 120. – I. 5. – P. 820-830.
8. **Belenkov, E.A.** Graphynes: advanced carbon materials with layered structure / E.A. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V.V. Mavrinskii // *Handbook of grapheme, I-VIII*; ed. by E. Celasco, A.N. Chaika, T. Stauber, et al. – Hoboken: Wiley & Sons, Inc., 2019. – Ch. 4.

– P. 113-150.

9. **Zhang, Y.** First-principle study of graphyne-like *BN* sheet: Electronic structure and optical properties / Y. Zhang, J. Yun, K. Wang, et al. // *Computational Materials Science*. – 2017. – V. 136. – P. 12-19.

10. **Li, X-D.** Predicting the structural and electronic properties of two-dimensional single layer boron nitride sheets / X-D. Li, X-L. Cheng // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – V. 694. – P. 102-106.

11. **Belenkov, E.A.** Structure and electronic properties of graphyne layers modeled on layers of graphene L_{3-12} / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii // *Letters on Materials*. – 2018. – V. 8. – I. 2. – P. 169-173.

Original paper

**AB INITIO CALCULATIONS OF THE STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES
OF BN LAYERED COMPOUNDS FROM SP- AND SP²-HYBRITIZED ATOMS**

D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.511

Abstract: *BN* layers with a structure similar to that of graphyne were theoretically investigated by the density functional theory method in the generalized gradient approximation. The model structure of polymorphic varieties of *BN* layers was constructed on the basis of hexagonal boron nitride layers by replacing interatomic bonds with diatomic molecular *BN* fragments. As a result of theoretical analysis, the possibility of the existence of seven basic structural varieties of graphyne-like boron nitride has been established. However, with geometric optimization, only six polymorphs were stable. The structure of *BN* – L_6 – $\gamma 3$ polymorph was transformed into the structure of the initial *BN* – L_6 layer. The sublimation energy of graphyne-like *BN* layers varies in the range from 16,29 to 17,00 eV/(*BN*), the width of the band gap is from 2,14 to 4,02 eV. The layered density of the *BN* layers varies from 0,33 to 0,58 mg/m².

Keywords: boron nitride, ab initio calculations, crystal structure, electronic properties, polymorphism.

Ряшенцев Дмитрий Сергеевич – аспирант кафедры химии твердого тела, химический факультет ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Беленков Евгений Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния, физический факультет ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Dmitry S. Ryashentsev – postgraduate student, Solid State Chemistry Department, Chelyabinsk State University
Evgeny A. Belenkov – Dr. Sc., Full Professor, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2019; после рецензирования/revised: 16.10.2019; принята/accepted 08.11.2019.