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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 538.911; 548.33; 620.3

Оригинальная статья

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ НИТРИДА БОРА С АЛМАЗОПОДОБНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Д.С. Ряшенцев, Е.А. Беленков

ФБГОУ ВО «Челябинский государственный университет»

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

belenkov@csu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.493

Аннотация: В работе проведено теоретическое исследование новых полиморфных разновидностей нитрида бора, имеющих алмазоподобные структуры. В результате расчетов методом теории функционала плотности в градиентном приближении была установлена возможность устойчивого существования четырех новых структурных разновидностей нитрида бора: $BN-LA4$, $BN-LA5$, $BN-LA6$ и $BN-LA7$. Энергия сублимации новых BN фаз варьируется в диапазоне от 16,85 до 17,84 эВ/(BN), ширина запрещенной зоны – от 4,34 до 6,07 эВ. Объемная плотность BN полиморфов изменяется от 3,020 до 3,452 г/см³.

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

1. Введение

Соединения нитрида бора подобно углеродным соединениям могут иметь различную кристаллическую структуру, подобную структуре графена и алмаза [1-9]. Аллотропные разновидности углерода: графен и алмаз могут иметь множество разнообразных полиморфных разновидностей [10, 11]. По-видимому, должны существовать подобные аналоги структурных разновидностей нитрида бора. Действительно, ранее в результате теоретических исследований была доказана возможность устойчивого существования ряда новых полиморфов BN со слоистой структурой [12-15] и двух нитридборных фаз с алмазоподобной структурой, являющихся аналогами суперкубана $CA3$ и ректангулана $LA3$ [16, 17]. Модельно LA -фазы получаются из наноструктур в результате «сшивки» стопок слоев с графеноподобными структурами [18]. Количество углеродных фаз с алмазоподобной структурой велико – даже если ограничиться рассмотрением только соединений, в которых все атомы находятся в эквивалентных структурных позициях, то таких структур не менее тридцати пяти [11]. Свойства полиморфных разновидностей могут варьироваться в широких диапазонах, что является важным для практических материалов, для синтеза соединений с разнообразными свойствами, требуемыми для конкретных применений. Поэтому необходимы исследования новых полиморфов нитрида бора и расчет их прогнозируемых свойств. В данной работе выполнены расчеты структуры и электронных свойств четырех новых полиморфных разновидностей нитрида бора, являющихся структурными аналогами

алмазоподобных фаз LA4, LA5, LA6 и LA7.

2. Методы

Первичная структура новых полиморфных модификаций нитрида бора была модельно построена в результате «сшивки» гексагональных моноатомных слоев гексагонального графена по методике, описанной в работе [18]. Затем углеродные атомы в структуре заменяли на атомы бора и азота, так, чтобы каждый атом одного типа находился в окружении атомов другого типа. Геометрическая оптимизация структур, а так же расчеты энергий и электронных свойств, проводили методом теории функционала плотности (DFT – density functional theory) [19] при использовании обобщенного градиентного приближения (GGA – general gradient approximation) [20]. Расчеты проводились при помощи программного пакета Quantum ESPRESSO [21] для k -точечных сеток: $12 \times 12 \times 12$. Энергия отсечки по базису плоских волн была выбрана 70 Ридберг, а температура при расчетах была принятой близкой к температуре абсолютного нуля (0,01 K).

3. Результаты и обсуждение

В процессе DFT–GGA расчетов геометрически оптимизированной структуры полиморфных разновидностей нитрида бора были найдены оптимальные структуры соответствующие минимуму полной энергии связей для кристаллических решеток новых полиморфных разновидностей нитрида бора: BN–LA4, BN–LA5, BN–LA6 и BN–LA7. Изображения элементарных ячеек и их кристаллических решеток приведены на рис. 1. В этих BN фазах все атомы находятся в четырехкоординированном состоянии (sp^3 -гибридизация электронных орбиталей атомов), что соответствует структуре алмазоподобных соединений. Кристаллическая решетка полиморфа BN–LA4 кубическая, а для остальных полиморфов (BN–LA5, BN–LA6 и BN–LA7) кристаллические решетки ромбоэдрические. В элементарных ячейках полиморфов BN–LA4, BN–LA5 и BN–LA7 содержится по 16 атомов, а в элементарной ячейке BN–LA6 – 8 атомов (см. рис. 1, Таблицу 1). Расчетные значения длин векторов элементарных трансляций нитридборных фаз изменяются в диапазоне от 2,594 до 5,121 Å, их значения приведены в Таблице 1.

Результаты измерений длин межатомных связей и углов между связями приведены в Таблице 2. Так как структурные позиции атомов бора и азота в данных фазах эквивалентные, то расстояния положения атомов характеризуются четырьмя различными длинами связей и шестью углами между ними. Диапазон изменения длин связей от 1,477 до 1,711 Å

(см. Таблицу 2).

Рис. 1. Объемная структура и элементарные ячейки полиморфных разновидностей нитрида бора, геометрически оптимизированные в результате *DFT-GGA* расчетов: а – *BN-LA4*, б – *BN-LA5*, в – *BN-LA6*, г – *BN-LA7*.

Таблица 1. Структурные параметры и некоторые свойства *BN* полиморфов.

Параметры структуры	Полиморфы нитрида бора			
	<i>BN – LA4</i>	<i>BN – LA5</i>	<i>BN – LA6</i>	<i>BN – LA7</i>
Сингония	Кубическая	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
a , Å	4,571	5,121	4,289	5,043
b , Å	4,571	4,438	4,900	4,867
c , Å	4,571	4,409	2,594	4,448
R_{ng}	6 ⁶	4 ¹ 6 ⁵	4 ² 6 ³ 8 ¹	4 ² 6 ³ 8 ¹
N , атом	16	16	8	16
ρ , г/см ³	3,452	3,290	3,024	3,020
E_{total} , эВ/(э.я.)	-2817,13	-2825,09	-1411,57	-2822,87
E_{total} , эВ/(<i>BN</i>)	-176,07	-176,57	-176,45	-176,43
E_{subl} , эВ/(<i>BN</i>)	16,85	17,84	17,60	17,57
Δ , эВ	4,34	6,07	6,03	5,88
E_F , эВ	-4,095	-3,307	-3,416	-3,175

Разница длин связей обусловлена различным порядком связей, то есть количеством электронных пар формирующих ту или иную ковалентную связь. Связи, которые имеют максимальную длину, обладают наименьшим порядком связей и их прочность должна быть минимальная. Поэтому наименее устойчивой структурой должна обладать *BN – LA7* фаза, у которой одна из связей имеет длину 1,711 Å. Углы между связями в структуре исследованных алмазоподобных фаз отличаются от угла 109,47° характерного для структуры идеального алмаза. Диапазоны изменения углов между связями $\Delta\varphi$ для фаз значительно отличаются – минимальные диапазоны (15,58° и 13,38°) наблюдается для фазы *BN – LA4*, максимальные диапазоны для фаз *BN – LA7* и *BN – LA6* примерно в два раза больше соответственно (см. Таблицу 2). Интегральной характеристикой, описывающей степень деформации структуры является деформационный параметр Def который рассчитывали как сумму модулей отклонений от равновесного значения угла между связями 109,47° в структуре алмаза. Минимальное значение деформационных параметров для *B* и *N* атомных позиций наблюдается для фазы *BN – LA5*. Это свидетельствует о том, что фаза *BN – LA5* должна иметь наименее деформированную структуру по сравнению со структурой идеальной алмазной кристаллической решетки, и эта фаза должна быть наиболее устойчивой.

В пользу этого также свидетельствует сравнительный анализ удельных энергий сублимации – максимальное значение этого параметра равное 17,84 эВ/(*BN*) наблюдается для фазы *BN – LA5* (см. Таблицу 1). Тем

не менее, энергии сублимации остальных фаз: $BN-LA4$, $BN-LA6$ и $BN-LA7$ также достаточно высоки, так что данные фазы могли стабильно существовать при нормальных условиях (см. Таблицу 1). Аналогичные закономерности для взаимосвязей структурных характеристик и энергий сублимации наблюдались и для углеродных фаз со структурой, подобной структуре BN фаз, изученных в данной работе [11, 18].

Таблица 2. Длины межатомных связей и углы между связями в BN фазах.

Атом	Фазы	$BN-LA4$	$BN-LA5$	$BN-LA6$	$BN-LA7$
N	$L_1, \text{Å}$	1,477	1,545	1,500	1,497
	$L_2, \text{Å}$	1,668	1,540	1,556	1,556
	$L_3, \text{Å}$	1,668	1,612	1,556	1,552
	$L_4, \text{Å}$	1,668	1,594	1,682	1,711
	$\varphi_{12}, ^\circ$	100,92	109,31	119,83	118,53
	$\varphi_{13}, ^\circ$	100,92	112,34	119,83	119,07
	$\varphi_{14}, ^\circ$	100,92	113,28	122,84	120,68
	$\varphi_{23}, ^\circ$	116,50	115,12	112,93	115,71
	$\varphi_{24}, ^\circ$	116,50	118,75	86,12	85,36
	$\varphi_{34}, ^\circ$	116,50	86,38	86,12	86,90
	$\Delta\varphi, ^\circ$	15,58	32,37	36,72	35,32
	$Def, ^\circ$	46,74	44,86	84,25	82,79
Атом	Фазы	$BN-LA4$	$BN-LA5$	$BN-LA6$	$BN-LA7$
B	$L_1, \text{Å}$	1,477	1,540	1,500	1,497
	$L_2, \text{Å}$	1,668	1,612	1,556	1,556
	$L_3, \text{Å}$	1,668	1,594	1,556	1,552
	$L_4, \text{Å}$	1,668	1,545	1,682	1,711
	$\varphi_{12}, ^\circ$	102,25	109,07	116,58	115,08
	$\varphi_{13}, ^\circ$	102,25	112,44	116,58	116,55
	$\varphi_{14}, ^\circ$	102,25	112,81	118,86	118,66
	$\varphi_{23}, ^\circ$	115,63	112,03	112,93	115,00
	$\varphi_{24}, ^\circ$	115,63	116,27	93,88	93,12
	$\varphi_{34}, ^\circ$	115,63	93,61	93,88	94,63
	$\Delta\varphi, ^\circ$	13,38	22,66	24,98	25,54
	$Def, ^\circ$	40,14	31,93	58,25	58,6

Рис. 2. Плотность электронных состояний и зонная структура новых *BN* полиморфов: а – *BN-LA4*, б – *BN-LA5*, в – *BN-LA6*, г – *BN-LA7*.

Результаты расчетов зонной структуры и плотности электронных состояний полиморфных разновидностей нитрида бора приведены на рис. 2. Максимальная ширина запрещенной зоны Δ на уровне энергии Ферми характерна для фазы *BN-LA5* и составляет 6,07 эВ, а минимальная для фазы *BN-LA4* – 4,34 эВ (см. Таблицу 1), то есть нитридоборные фазы с алмазоподобными структурами являются широкозонными полупроводниками.

4. Заключение

Таким образом, в результате *DFT–GGA* расчетов установлена возможность устойчивого существования четырех новых гибридных фаз: *BN–LA4*, *BN–LA5*, *BN–LA6* и *BN–LA7*, имеющих структуры подобные структуре соответствующих углеродных алмазоподобных фаз. Также были рассчитаны значения структурных параметров для оптимизированной структуры и электронные характеристики *BN* фаз.

Оказалось, что ширина запрещенной зоны новых полиморфных разновидностей нитрида бора изменяется в достаточно широком диапазоне от 4,34 до 6,07 эВ, что позволяет варьировать их электронные свойства за счет формирования структуры различных полиморфных разновидностей при неизменном химическом составе материала. Поэтому новые полиморфы *BN* могут найти практическое применение в качестве материалов элементной базы полупроводниковой электроники [22, 23].

Библиографический список:

1. **Wentorf, R.H.** Cubic form of boron nitride / R.H. Wentorf // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – V. 26. – I. 4. – P. 956-957. DOI: 10.1063/1.1745964.
2. **Wentorf, R.H.** Preparation of semiconducting cubic boron nitride / R.H. Wentorf // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – I. 8. – P. 1990-1991. DOI: 10.1063/1.1732816.
3. **Hoffmann, D.M.** Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0,05–10 eV / D.M. Hoffmann, G.L. Doll, P.C. Eklund // Physical Review B. – 1984. – V. 30. – I. 10. – P. 6051-6056. DOI: 10.1103/PhysRevB.30.6051.
4. **Robertson, J.** Electronic structure and core exciton of hexagonal boron nitride / J. Robertson // Physical Review B. – 1984. – V. 29. – I. 4. – P. 2131-2137. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.2131.
5. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.14705.
6. **Kurdyumov, A.V.** The structural aspect of wurtzite boron nitride phase stabilization / A.V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavsky, I.A. Petrusheva // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1993. – V. 54. – I. 9. – P. 1051-1053. DOI: 10.1016/0022-3697(93)90012-G.
7. **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. DOI: 10.1143/JJAP.36.5644.
8. **Xu, Y.N.** Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals / Y.N. Xu, W.Y. Ching // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 7. – P. 4335-4351. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.4335.
9. **Xiong, J.** Hexagonal boron nitride adsorbent: Synthesis, performance tailoring and applications / J. Xiong, J. Di, W. Zhu et al. // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – V. 40. – I. 1. – P. 99-111. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.03.002.
10. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov,

- E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – I. 2. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
11. **Беленков, Е.А.** Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып.10. – С. 2069-2078.
12. **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. – I. 2. – Art. № 022060. – 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022060.
13. **Ryashentsev, D.S.** Structure and electronic properties of 4–8 and 4–6–12 layered varieties of boron nitride / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1410. 6th International School and Conference «Saint Petersburg OPEN 2019»: Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 22-25 April 2019, Saint Petersburg, Russian. – Art. № 012016. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012016.
14. **Ряшенцев, Д.С.** Ab initio расчеты структуры и электронных свойств *BN* слоевых соединений из *sp*– и *sp*²–гибритизированных атомов / Д.С. Ряшенцев, Е.А. Беленков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 511-519. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.511.
15. **Ryashentsev, D.S.** New polymorphic varieties of boron nitride with structure similar to graphyne / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1431. VIII International Conference «Deformation and fracture of materials and nanomaterials», 19-22 November 2019, Moscow, Russian Federation. – Art. № 012051. – 5p. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012051.
16. **Покропивный, В.В.** Новые наноформы углерода и нитрида бора / В.В. Покропивный, А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – №10. – С. 899-937. DOI: 10.1070/RC2008v077n10ABEH003789.
17. **Enyashin, A.N.** Graphene-like *BN* allotropes: Structural and electronic properties from DFTB calculations / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Chemical Physics Letters. – 2011. – V. 509. – I. 4-6. – P. 143-147. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.081.
18. **Беленков, Е.А.** Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 1. – С. 192-199.
19. **Koch, W.** A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001 – 313 p. DOI: 10.1002/3527600043.
20. **Langreth, D.C.** Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D.C. Langreth, M.J. Mehl // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – I. 4. – P. 1809-1834. DOI: 10.1103/physrevb.28.1809.
21. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009 – V. 21. – № 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
22. **Katoch, J.** Giant spin-splitting and gap renormalization driven by trions in single-layer *WS₂/h-BN* heterostructures / J. Katoch, S. Ulstrup, R.J. Koch, et al. // Nature Physics. – 2018. – V. 14. – I. 4. – P. 355-359. DOI: 10.1038/s41567-017-0033-4.
23. **Jasuja, K.** Introduction of protonated sites on exfoliated, large-area sheets of hexagonal

boron nitride / K. Jasuja, K. Ayinde, C.L. Wilson, et al. // ACS Nano. – 2018. – V. 12. – I. 10. – P. 9931-9939. DOI: 10.1021/acsnano.8b03651.

References:

1. **Wentorf, R.H.** Cubic form of boron nitride / R.H. Wentorf // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – V. 26. – I. 4. – P. 956-957. DOI: 10.1063/1.1745964.
2. **Wentorf, R.H.** Preparation of semiconducting cubic boron nitride / R.H. Wentorf // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – I. 8. – P. 1990-1991. DOI: 10.1063/1.1732816.
3. **Hoffmann, D.M.** Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0,05–10 eV / D.M. Hoffmann, G.L. Doll, P.C. Eklund // Physical Review B. – 1984. – V. 30. – I. 10. – P. 6051-6056. DOI: 10.1103/PhysRevB.30.6051.
4. **Robertson, J.** Electronic structure and core exciton of hexagonal boron nitride / J. Robertson // Physical Review B. – 1984. – V. 29. – I. 4. – P. 2131-2137. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.2131.
5. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.14705.
6. **Kurdyumov, A.V.** The structural aspect of wurtzite boron nitride phase stabilization / A.V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavsky, I.A. Petrusha // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1993. – V. 54. – I. 9. – P. 1051-1053. DOI: 10.1016/0022-3697(93)90012-G.
7. **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. DOI: 10.1143/JJAP.36.5644.
8. **Xu, Y.N.** Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals / Y.N. Xu, W.Y. Ching // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 7. – P. 4335-4351. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.4335.
9. **Xiong, J.** Hexagonal boron nitride adsorbent: Synthesis, performance tailoring and applications / J. Xiong, J. Di, W. Zhu et al. // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – V. 40. – I. 1. – P. 99-111. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.03.002.
10. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – I. 2. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
11. **Belenkov, E.A.** Structure, properties, and possible mechanisms of formation of diamond-like phases / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2016. – V. 58. – I. 10. – P. 2145-2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073.
12. **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. – I. 2. – Art. № 022060. – 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022060.
13. **Ryashentsev, D.S.** Structure and electronic properties of 4–8 and 4–6–12 layered varieties of boron nitride / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1410. 6th International School and Conference «Saint Petersburg OPEN 2019»: Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 22-25 April 2019, Saint Petersburg, Russian. – Art. № 012016. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012016.

14. **Ryashentsev, D.S.** Ab initio raschety struktury i ehlektronnykh svoystv *BN* sloevykh soedinenii iz *sp* – i *sp*² – gibritizirovannykh atomov [Ab initio calculations of the structure and electronic properties of *BN* layered compounds from *sp* – and *sp*² – hybridized atoms] / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 511-519. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.511. (In Russian).
15. **Ryashentsev, D.S.** New polymorphic varieties of boron nitride with structure similar to graphyne / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1431. VIII International Conference «Deformation and fracture of materials and nanomaterials», 19-22 November 2019, Moscow, Russian Federation. – Art. № 012051. – 5p. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012051.
16. **Pokropivny, V.V.** New nanoforms of carbon and boron nitride / V.V. Pokropivny, A.L. Ivanovskii // Russian Chemical Reviews. – 2008. – V. 77. – I. 10. – P. 837-873. DOI: 10.1070/RC2008v077n10ABEH003789.
17. **Enyashin, A.N.** Graphene-like *BN* allotropes: Structural and electronic properties from DFTB calculations / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Chemical Physics Letters. – 2011. – V. 509. – I. 4-6. – P. 143-147. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.081.
18. **Belenkov, E.A.** Diamond-like phases prepared from graphene layers / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 1. – P. 205-212. DOI: 10.1134/S1063783415010047.
19. **Koch, W.** A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001 – 313 p. DOI: 10.1002/3527600043.
20. **Langreth, D.C.** Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D.C. Langreth, M.J. Mehl // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – I. 4. – P. 1809-1834. DOI: 10.1103/physrevb.28.1809.
21. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009 – V. 21. – № 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
22. **Katoch, J.** Giant spin-splitting and gap renormalization driven by trions in single-layer *WS₂/h-BN* heterostructures / J. Katoch, S. Ulstrup, R.J. Koch, et al. // Nature Physics. – 2018. – V. 14. – I. 4. – P. 355-359. DOI: 10.1038/s41567-017-0033-4.
23. **Jasuja, K.** Introduction of protonated sites on exfoliated, large-area sheets of hexagonal boron nitride / K. Jasuja, K. Ayinde, C.L. Wilson, et al. // ACS Nano. – 2018. – V. 12. – I. 10. – P. 9931-9939. DOI: 10.1021/acsnano.8b03651.

Original paper

INVESTIGATION OF NEW POLYMORPHIC VARIETIES OF BORON NITRIDE WITH DIAMOND-LIKE STRUCTURES

D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.493

Abstract: The article presents a theoretical study of new polymorphic varieties of boron nitride with diamond-like structures. As a result of calculations by the density functional theory method in the gradient approximation, the possibility of stable existence of four new structural varieties of boron nitride: *BN – LA4*, *BN – LA5*, *BN – LA6*, and *BN – LA7* was established. The sublimation energy

of new *BN* phases varies in the range from 16,85 to 17,84 eV/(*BN*), the band gap is from 4,34 to 6,07 eV. The bulk density of *BN* polymorphs varies from 3,020 to 3,452 g/cm³.

Keywords: boron nitride, diamond-like phases, 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 of Solid State Chemistry Department, Chelyabinsk State University

Evgeny A. Belenkov – Dr. Sc., Full Professor of Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2020; после рецензирования/revised: 15.09.2020; принята/accepted 21.09.2020.