

УДК 538.911; 620.3

НОВЫЕ ПОЛИМОРФНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ НИТРИДА БОРА С АЛМАЗОПОДОБНЫМИ ФАЗАМИ ТА-ТИПА

© 2024 г. Д. С. Ряшенцев^{а, *}, В. А. Бурмистров^{а, **}

^аЧелябинский государственный университет, Челябинск, 454001 Россия

^{*}e-mail: ryashentsev_dmitry@mail.ru

^{**}e-mail: burmistrov@csu.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 08.01.2024 г.

Принята к публикации 08.01.2024 г.

В работе проведено теоретическое исследование новых полиморфных разновидностей нитрида бора, имеющих алмазоподобные структуры с атомами бора и азота в эквивалентных структурных позициях. Модельное построение новых фаз нитрида бора было выполнено в процессе сшивки наноструктур-предшественников. В качестве предшественников для модельного построения алмазоподобных фаз были выбраны одностенные нанотрубки из нитрида бора с индексами хиральности: (3;0), (4;0) и (6;0). Методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении была установлена возможность устойчивого существования трех новых структурных разновидностей нитрида бора с алмазоподобной структурой: BN-TA4, BN-TA5, BN-TA6. Структура алмазоподобной фазы BN-TA7 оказалась неустойчивой и в процессе геометрической оптимизации трансформировалась в исходную структуру — нитридоборную нанотрубку (6;0). В качестве структурной характеристики была определена объемная плотность новых полиморфов, которая находится в диапазоне от 2.613 до 3.0836 г/см³. Значение энергии сублимации новых полиморфных разновидностей находится в диапазоне от 17.16 до 17.63 эВ/(BN). Значение ширины запрещенной зоны вблизи энергии Ферми варьируется от 5.37 до 5.74 эВ.

Ключевые слова: нитрид бора, алмазоподобные фазы, нанотрубки, полиморфизм, первопринципные расчеты, теория функционала плотности, кристаллическая структура, полиморфизм.

DOI: 10.31857/S1028096024060122, EDN: DUGSCU

ВВЕДЕНИЕ

Соединения нитрида бора являются изоэлектронными и изоструктурными аналогами углеродных соединений [1–9]. Так, структуре алмаза соответствует кубический нитрид бора (с-BN), аналогом вюрцитоподобного нитрида бора (w-BN) является лонсдейлит и структуре гексагонального нитрида бора (h-BN) соответствует графен. Аллотропная разновидность углерода в виде алмаза может иметь множество полиморфных разновидностей [10, 11]. В связи с этим, возможно существование подобных аналогов структурных разновидностей для нитрида бора. Действительно, ранее методом теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) была доказана возможность устойчивого существования ряда полиморфных

разновидностей нитрида бора с алмазоподобной структурой, образующихся при сшивке стопок слоев гексагонального нитрида бора, таких как: BN-LA3 – BN-LA7 [12, 13]. Алмазоподобные фазы нитрида бора ТА-типа, атомы бора и азота в которых находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии, могут быть модельно построены путем совмещения структур-предшественников, атомы которых находятся в состоянии sp^2 -гибридизации [14]. Алмазоподобные соединения нитрида бора, которые имеют в качестве предшественников BN-нанотрубки, называются Т-фазами [15]. Индекс “А” обозначает способ модельного получения данной фазы путем “сшивки” нитридоборных нанотрубок. Свойства полиморфных разновидностей могут изменяться в достаточно широких диапазонах, что является важным для синтеза соединений с разнообразными свойствами, требуемых для кон-

клетных практических применений. В связи с чем необходимы исследования новых полиморфных разновидностей на основе нитрида бора и расчет их прогнозируемых свойств. В ходе данного исследования были выполнены расчеты структуры и электронных свойств новых алмазоподобных фаз нитрида бора ТА-типа, являющихся структурными аналогами углеродных алмазоподобных фаз ТА4, ТА5, ТА6 и ТА7.

МЕТОДЫ

Теоретическое исследование соединений нитрида бора с алмазоподобной структурой, изученных в работах [16], показало возможность устойчивого существования новых алмазоподобных фаз нитрида бора, полученных путем сшивки стопок слоев гексагонального нитрида бора, в которых атомы бора и азота находятся в эквивалентных структурных позициях. Кроме того, анализ углеродных соединений, в которых атомы находятся в четырехкоординированном состоянии, модельно построенные в результате сшивки углеродных нанотрубок, показал термодинамическую стабильность этих соединений [17]. Первичные структуры новых полиморфных разновидностей нитрида бора были модельно построены из соответствующих им углеродных аналогов путем замены атомов углерода на атомы бора и азота при условии чередования атомов. Методом теории функционала электронной плотности (DFT) [18] при использовании обобщенного градиентного приближения (GGA) [19] были получены геометрически оптимизированные полиморфные разновидности нитрида бора со структурой ТА-типа. Геометрическая оптимизация структуры новых соединений и расчеты зонной структуры проводились с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO [20]. При расчете плотности электронных состояний был использован набор для k -точечных сеток: $12 \times 12 \times 12$. Разложение волновых функций выполняли по усеченному базисному набору плоских волн. В качестве значения, ограничивающее размерность набора базисных функций, было принято значение энергии отсечки по базису плоских волн, которое составило 70 Ридберг, температура при расчетах была принята близкой к температуре абсолютного нуля (0.01 K).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе расчетов геометрически оптимизированных структур новых алмазоподобных фаз нитрида бора ТА-типа методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном

приближении были определены оптимальные структуры, которые соответствуют минимуму полной энергии. Устойчивыми фазами оказались BN-ТА4 — BN-ТА6. Изображения элементарных ячеек и геометрически оптимизированных структур полиморфных разновидностей нитрида бора приведены на рис. 1. Структура алмазоподобной фазы BN-ТА7 в процессе геометрической оптимизации трансформировалась в структуру-предшественник — нанотрубки нитрида бора с индексами хиральности (6;0), в дальнейшем данная алмазоподобная фаза не рассматривается.

Элементарные ячейки полиморфных разновидностей нитрида бора BN-ТА4 и BN-ТА5 относятся к тетрагональной сингонии, в то время как элементарная ячейка фазы BN-ТА6 относится к тетрагональной сингонии. Значения векторов элементарных трансляций a и b находятся в промежутке от 7.031 Å (BN-ТА4) до 7.103 Å (BN-ТА6). Значение вектора элементарных трансляций c для данных структур находится в диапазоне от 4.238 Å (BN-ТА6) до 4.432 Å (BN-ТА5). В элементарных ячейках данных полиморфов содержится 24 (BN-ТА4) и 32 (BN-ТА5 и BN-ТА6) атома.

В структурах BN-ТА4 и BN-ТА5 имеются четыре различные длины связей (L_1, L_2, L_3, L_4) и шесть различных неэквивалентных углов ($\varphi_{12}, \varphi_{13}, \varphi_{14}, \varphi_{23}, \varphi_{24}, \varphi_{34}$). В алмазоподобной фазе BN-ТА6 наблюдается три различные длины связи ($L_1, L_2, L_3 = L_4$) и данная полиморфная разновидность характеризуется наличием четырех неэквивалентных углов между связями ($\varphi_{12}, \varphi_{13} = \varphi_{14}, \varphi_{23} = \varphi_{24}, \varphi_{34}$). В таблице 1 представлены расчетные значения длин межатомных связей и углов между ними в геометрически оптимизированных алмазоподобных структурах нитрида бора ТА-типа.

Численные значения структурных параметров и физических величин, характеризующих свойства алмазоподобных структур нитрида бора, представлены в таблице 2. Структурным параметром, который описывает степень деформации структуры является деформационный параметр (Def), который рассчитывали как сумму модулей отклонений от равновесного значения угла между связями 109.47° в структуре алмаза. Для всех алмазоподобных фаз нитрида бора значения деформационного параметра принимают значение отличное от нуля. Наименее деформированной структурой по сравнению со структурой идеального алмаза является фаза BN-ТА6, значение для которой составляет 51.31°. В связи с этим данная фаза должна обладать наибольшей устойчивостью среди рассмотренных.

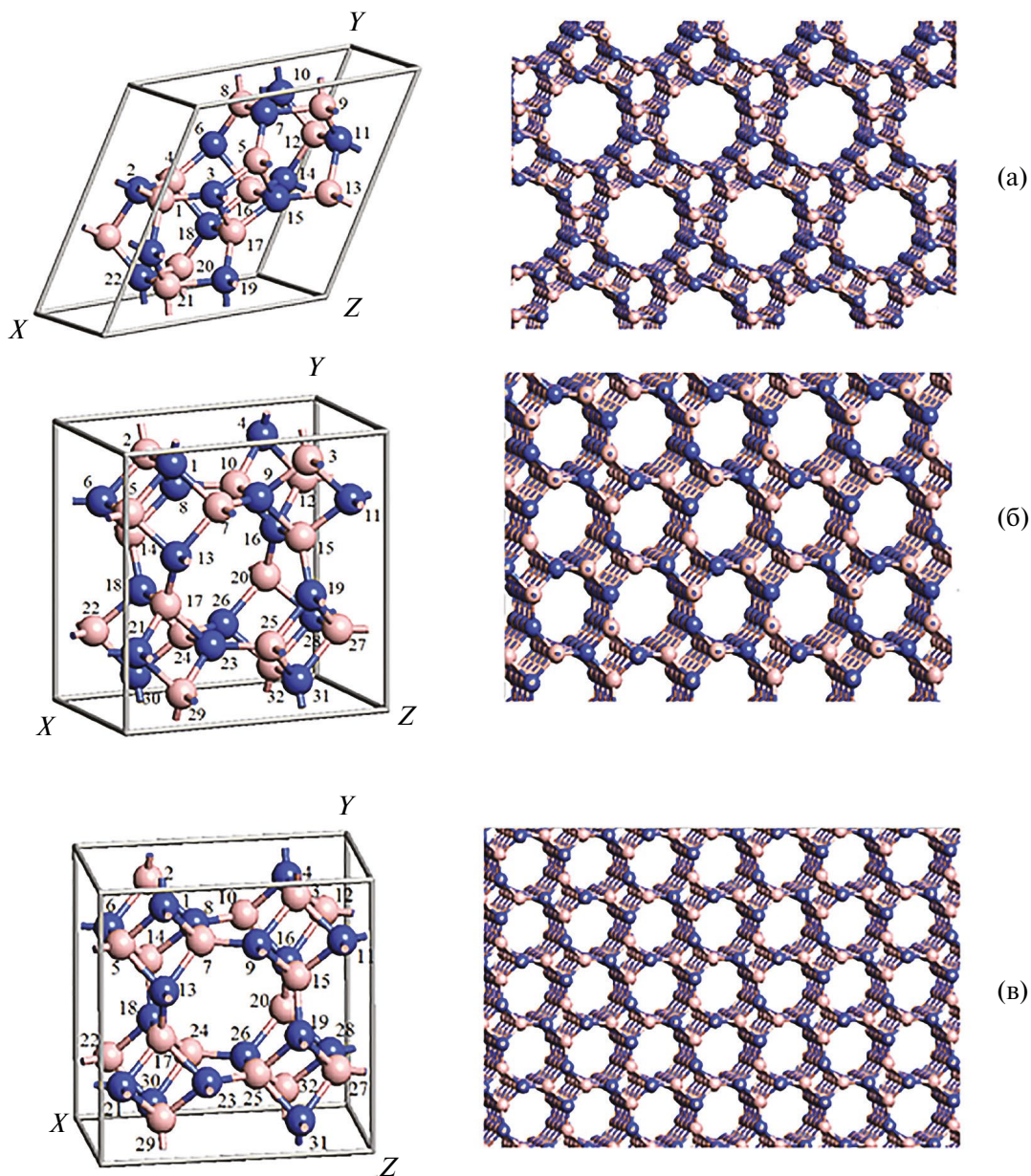


Рис. 1. Элементарные ячейки и объемная структура новых нитридоборных алмазоподобных фаз ТА-типа: (а) BN-TA4; (б) BN-TA5; (в) BN-TA6.

В результате анализа кольцевых параметров Уэллса (Rng) было определено, что в алмазоподобных фазах нитрида бора BN-TA4 и BN-TA5 кольца состоят из четырех, шести и восьми звеньев, в то время как в алмазоподобной фазе BN-TA6 кольца состоят только из четырех и шести звеньев. По-видимому, кристаллическая структура BN-TA6 должна быть наиболее устойчивой, поскольку значение кольцевого параметра наиболее близко к значению параметра Rng для синтезированных фаз нитрида бора: кубического, вюрцитоподобного и графитоподобного ($Rng = 66$).

Расчетные значения объемных плотностей находятся в диапазоне от 2.613 г/см^3 — наблюдается для фазы BN-TA4 — до 3.084 г/см^3 — у фазы BN-TA6, что меньше теоретически рассчитанного значения для кубического нитрида бора (3.438 г/см^3) [12].

В качестве энергетических характеристик были рассчитаны значения полной энергии (E_{total}), приходящиеся на элементарную ячейку и на молекулярную группу (BN), а также значения энергии сублимации (E_{sub}). Максимальное значение энергии сублимации наблюдается для фазы

Таблица 1. Длины межатомных связей и значения углов между ними в геометрически оптимизированных структурах нитрида бора ТА-типа

Атом	Фазы	BN-LA4	BN-LA5	BN-LA6
B	$L_1, \text{\AA}$	1.580	1.577	1.556
	$L_2, \text{\AA}$	1.599	1.629	1.502
	$L_3, \text{\AA}$	1.661	1.498	1.629
	$L_4, \text{\AA}$	1.504	1.598	1.629
	$\varphi_{12}, ^\circ$	93.45	115.24	111.89
	$\varphi_{13}, ^\circ$	114.30	113.06	
	$\varphi_{14}, ^\circ$	113.00	94.06	109.70
	$\varphi_{23}, ^\circ$	137.62	92.02	86.12
	$\varphi_{24}, ^\circ$	105.37	126.92	
	$\varphi_{34}, ^\circ$	91.72	113.37	117.77
N	$L_1, \text{\AA}$	1.5796	1.5765	1.5561
	$L_2, \text{\AA}$	1.5994	1.6291	1.6287
	$L_3, \text{\AA}$	1.5038	1.5980	
	$L_4, \text{\AA}$	1.6612	1.4979	1.5020
	$\varphi_{12}, ^\circ$	86.42	85.85	108.55
	$\varphi_{13}, ^\circ$	116.61	111.96	
	$\varphi_{14}, ^\circ$	110.37	117.63	114.44
	$\varphi_{23}, ^\circ$	88.28	88.018	80.07
	$\varphi_{24}, ^\circ$	104.74	115.49	
	$\varphi_{34}, ^\circ$	146.00	132.46	120.16

Таблица 2. Структурные параметры и физические величины алмазоподобных фаз нитрида бора ТА-типа

Параметры	BN-TA4	BN-TA5	BN-TA6
Сингония	Гексагональная	Тртрагональная	Тетрагональная
$a, b, \text{\AA}$	7.030	7.078	7.103
$c, \text{\AA}$	4.421	4.432	4.238
Rng	426381	426381	4165
N , атом	24	32	32
ρ , г/см ³	2.613	2.969	3.084
$Def, ^\circ$	83.97	74.15	51.31
E_{total} , эВ/(ЭЯ)	−4229.11	−5644.23	−5646.46
E_{total} , эВ/(BN)	−352.43	−352.76	−352.90
E_{sub} , эВ/(BN)	17.16	17.49	17.63
Δ , эВ	5.7444	5.3664	5.5379
E_F , эВ	−3.6648	−3.4777	−3.2640

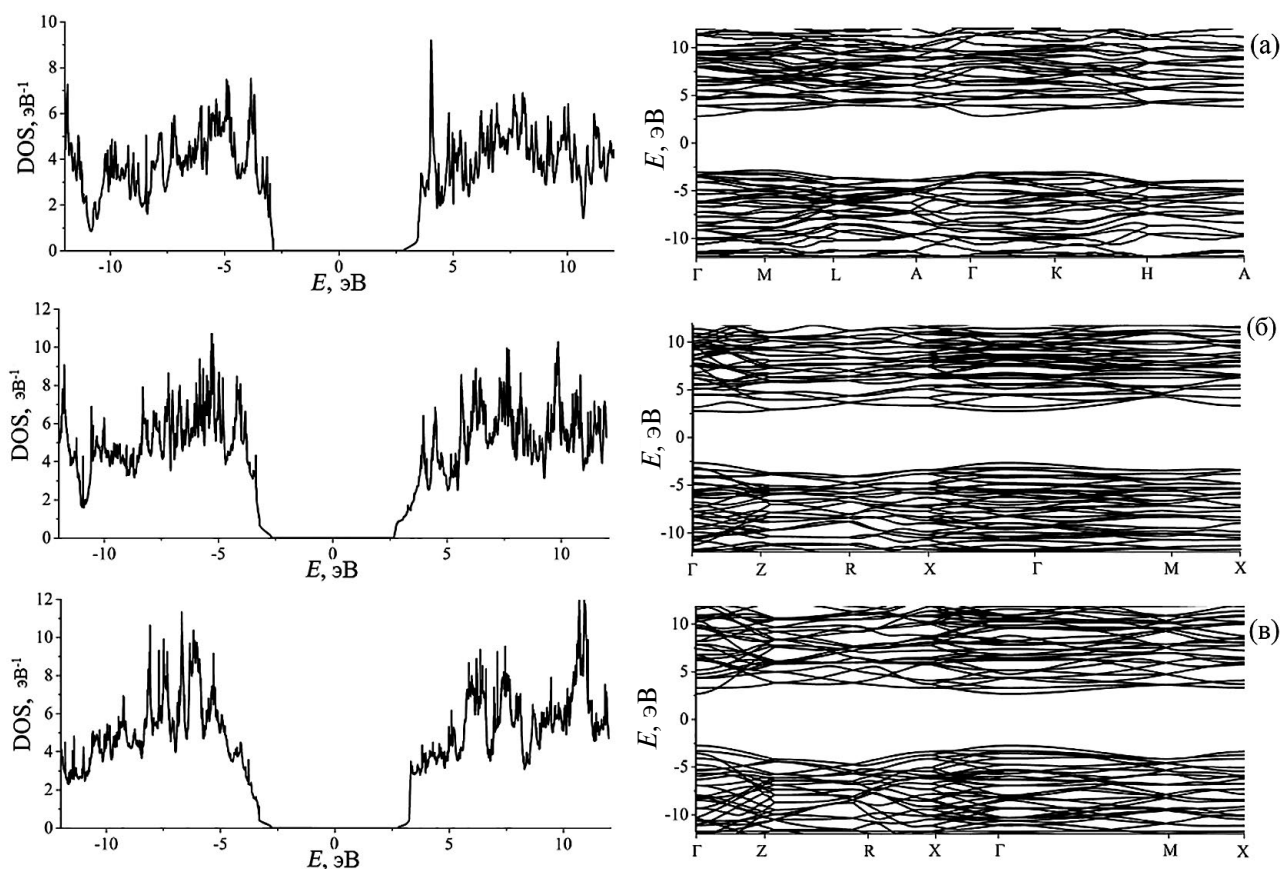


Рис. 2. Графики плотностей электронных состояний и зонной структуры новых нитридоборных алмазоподобных фаз TA-типа: (а) BN-TA4; (б) BN-TA5; (в) BN-TA6.

BN-TA6 и составляет $17.63 \text{ эВ}/(\text{BN})$. Однако, энергии сублимации всех алмазоподобных фаз нитрида бора меньше, чем энергия сублимации экспериментально синтезированного кубического нитрида бора ($18.14 \text{ эВ}/(\text{BN})$) [12]. По-видимому, это связано с тем, что данные полиморфные разновидности в значительной степени деформированы по сравнению с идеальной структурой алмаза и для деформации структуры необходимо затратить энергию.

Для каждой алмазоподобной фазы были определены численные значения ширины запрещенной зоны в результате расчета плотностей электронных состояний (рис. 2). Для алмазоподобных фаз TA-типа значение ширины запрещенной зоны изменяется в диапазоне от 5.367 эВ (BN-TA5) до 5.744 эВ (BN-TA4), что составляет больше рассчитанного значения ширины запрещенной зоны для кубического нитрида бора (5.28 эВ) [12]. В этой связи нитридоборные фазы с алмазоподобной кристаллической решеткой могут обладать диэлектрическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом DFT-GGA установлена возможность стабильного существования трех новых фаз нитрида бора: BN-TA4, BN-TA5 и BN-TA6, имеющих структуру, аналогичную структуре соответствующих углеродных алмазоподобных фаз. Кроме того, теоретически исследованы структурные параметры, электронные и энергетические характеристики новых алмазоподобных фаз нитрида бора TA-типа. Относительно высокая энергия сублимации $17.63 \text{ эВ}/(\text{BN})$ для фазы BN-TA6 указывает на то, что эта фаза должна иметь стабильную структуру при нормальных условиях. На это также указывает минимальное значение параметра деформации (51.31°). В результате исследования определили, что значения ширины запрещенной зоны новых алмазоподобных фаз можно варьировать в диапазоне от 5.37 до 5.74 эВ , и как следствие этого, возможно изменять электронные свойства за счет формирования структуры различных полиморфных разновидностей с неизменным химическим составом фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 23-23-00140).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wentorf R.H. // The Journal of Chemical Physics. 1957. V. 26. P. 956.
<https://doi.org/10.1063/1.1745964>
2. Wentorf R.H. // The Journal of Chemical Physics. 1962. V. 36. P. 1990.
<https://doi.org/10.1063/1.1732816>
3. Hoffmann D.M., Doll G.L., Eklund P.C. // Physical Review B. 1984. V. 30. P. 6051.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.6051>
4. Robertson J. // Physical Review B. 1984. V. 29. P. 2131.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2131>
5. Rodríguez-Hernández P., González-Díaz M., Muñoz A. // Physical Review B. 1995. V. 51. P. 14705.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14705>
6. Kurdyumov A.V., Solozhenko V.L., Zelyavsky W.B., Petrusha I.A. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1993. V. 54. P. 1051.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90012-G](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90012-G)
7. Inaba A., Yoshiasa A. // Japanese Journal of Applied Physics. 1997. V. 36. P. 5644.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5644>
8. Xu Y.N., Ching W.Y. // Physical Review B. 1993. V. 48. P. 4335.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
9. Xiong J., Di J., Zhu W., Li H. // Journal of Energy Chemistry. 2020. V. 40. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.002>
10. Belenkov E. A., Greshnyakov V. A. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. P. 2069.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416100073>
11. Belenkov E. A., Greshnyakov V. A. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 1229.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-3-159-162>
12. Ryashentsev D. S., Belenkov E. A. // Chelyabinsk Journal of Physics and Mathematics. 2020. V. 5. P. 480.
<https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15408>
13. Ryashentsev D. S., Belenkov E. A. // Physicochemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2020. V. 12. P. 493.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.493>
14. Ryashentsev D.S., Burmistrov V.A. // IOP Publishing. 2022. V. 2373. P. 022067.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2373/2/022067>
15. Грешняков В.А., Беленков Е.А. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. С. 99.
16. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. С. 2069.
17. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 192.
18. Koch W., Holthausen. M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. New York: Wiley-VCH. 2002. 293 p.
19. Langreth D.C., Mehl M.J. // Physical Review B. 1983. V. 28. P. 1809.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.28.1809>
20. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G., Cococcioni M., Dabo I., Corso A., Gironcoli S., Fabris S. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 5502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

New Polymorphic Varieties Of Boron Nitride With Diamond-Like Ta-Type Phases

D. S. Ryashentsev^{1, *}, V. A. Burmistrov^{1, **}

¹Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001, Russia

*e-mail: ryashentsev_dmitry@mail.ru

**e-mail: burmistrov@csu.ru

In this work, a theoretical study of new polymorphic varieties of boron nitride, which have diamond-like structures with boron and nitrogen atoms in equivalent structural positions, was carried out. The model construction of new phases of boron nitride was performed in the process of crosslinking precursor nanostructures. Single-walled boron nitride nanotubes with chirality indices (3;0), (4;0), and (6;0) were chosen as precursors for the model construction of diamond-like phases. Using the density functional theory method in the generalized gradient approximation, the possibility of stable existence of three new structural varieties of boron nitride with a diamond-like structure was established: BN-TA4, BN-TA5, BN-TA6. The structure of the BN-TA7 diamond-like phase turned out to be unstable and, in the process of geometric optimization, was transformed into the initial structure, a boron nitride nanotube (6;0). As a structural characteristic, the bulk density of the new polymorphs was determined, which is in the range from 2.613 to 3.0836 g/cm³. The sublimation energy of new polymorphic varieties ranges from 17.16 to 17.63 eV/(BN). The value of the band gap near the Fermi energy varies from 5.37 to 5.74 eV.

Keywords: boron nitride, diamond-like phases, nanotubes, polymorphism, first-principles calculations, density functional theory, crystal structure, polymorphism.