

УДК 538.911; 548.33; 620.3

Оригинальная статья

Структурные разновидности 2D нитрида бора

Д.С. Ряшенцев, М.Е. Беленков, Л.Ю. Коваленко

ФБГОУ ВО «Челябинский государственный университет»

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

ryashentsev_dmitry@mail.ru, me.belenkov@gmail.com, LKovalenko90@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.971

Аннотация: Методом теории функционала плотности была произведена геометрическая оптимизация слоевых полиморфных разновидностей нитрида бора в которых атомы находятся в трех различных структурных позициях и определены их энергетические и электронные свойства. Структуры новых полиморфов состоят из атомов бора и азота в sp^2 -гибридизованном состоянии и были модельно сформированы из гексагонального нитрида бора путем введения топологических дефектов 4-6-8, 4-6-10, 4-8-10, 4-16 и 4-6-12. В результате анализа установлена возможность существования девяти новых структурных разновидностей. Однако, в процессе геометрической оптимизации три структуры оказались неустойчивыми и в результате трансформировались в более устойчивые полиморфные разновидности $BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-8}$. Слоевая плотность рассмотренных полиморфных разновидностей изменяется от 0,651 до 0,727 г/см². Значения энергии сублимации новых структур находятся в диапазоне от 16,93 до 17,69 эВ / (BN). Ширина запрещенной зоны варьируется от 3,20 до 4,03 эВ. Определены взаимосвязи между энергетическими и структурными параметрами.

Ключевые слова: нитрид бора, двумерные материалы, полиморфизм, первопринципные расчеты, кристаллическая структура, зонная структура.

1. Введение

Нитрид бора является ближайшим изоэлектронным и изоструктурным аналогом углерода из-за чего имеет структуру, аналогичную углеродным соединениям [1]. В связи с этим нитрид бора способен образовывать соединения с гибридизацией атомов, подобной углеродным соединениям: sp^2 и sp^3 [2, 3]. Так структурным аналогом графена является гексагональный нитрид бора, однако в отличие от графена, который проявляет металлическую проводимость, гексагональный нитрид бора является широкозонным полупроводником [4]. Для практических применений необходимо иметь возможность модифицировать электронные свойства нитрид борных материалов. Авторами [5-7] были теоретически предсказаны полиморфные разновидности графена сформированные путем сшивки карбиновых цепочек или введением топологических дефектов путем замены части гексагональных циклов на негексагональные. Электронные свойства углеродных соединений сильно зависят от структуры, поэтому часть полиморфных разновидностей графена проявляют полупроводниковые свойства [8]. Следовательно, возможно формирование новых нитрид борных материалов с аналогичной структурой. Ранее теоретически были исследованы полиморфные разновидности нитрида бора с

© Д.С. Ряшенцев, М.Е. Беленков, Л.Ю. Коваленко, 2024

графеноподобной структурой, состоящие из атомов в кристаллографически эквивалентных структурных позициях [9, 10] и в двух различных структурных позициях [11]. Также была исследована одна структура с атомами в трех различных структурных позициях [12] и ее устойчивость оказалась больше, чем у основных полиморфов графеноподобного нитрида бора ($BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-12}$). Электронные свойства этих соединений зависят от структуры, и они должны проявлять полупроводниковые или диэлектрические свойства.

В связи с вышеизложенным в данной работе теоретически исследована структура и электронные свойства графеноподобного нитрида бора с атомами в трех различных структурных позициях.

2. Методы

Для подготовки к проведению исследования структуры и электронных свойств графеноподобных слоев нитрида бора, первоначально были выбраны графеновые слои в качестве исходных структур, описанные в работе [8]. Полиморфные разновидности нитрида бора могут быть модельно построены путем замены части гексагональных циклов в структуре гексагонального нитрида бора на топологические дефекты 4-6-8, 4-6-10, 4-8-10, 4-16 и 4-6-12, в результате чего весь слой будет состоять таких дефектов. Аналогичное модельное построение было выполнено в работах [5-8] для углеродных соединений. В ходе анализа соединений установлено, что модельно возможно построить девять новых структурных разновидностей нитрида бора с атомами в трех кристаллографических структурных позициях. При использовании программного пакета Quantum ESPRESSO методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении ($DFT-GGA$) была проведена геометрическая оптимизация структур новых полиморфных разновидностей нитрида бора, после чего были выполнены расчеты зонной структуры, плотностей электронных состояний и полной удельной энергии, приходящейся на одну молекулярную группу BN . При моделировании структур трехмерных кристаллов, состоящих из стопок графеноподобных слоев BN , расстояние между ними было выбрано 10 Å для исключения влияния соседних слоев в стопках друг на друга. Расчеты проводились вблизи абсолютного нуля для k -точечных сеток: $12 \times 12 \times 12$. Энергия отсечки по базису плоских волн составляла 70 Ry.

Были определены следующие параметры, характеризующие структуру слоев графеноподобного нитрида бора: длины векторов элементарных трансляций (a , b), длины межатомных связей (Å) для каждой уникальной структурной позиции Уайкова, и углы между ними (°). По значениям углов между связями рассчитывали параметры деформации

структуры слоя (Def_i) для каждой структурной позиции. Данный параметр представляет собой сумму модулей разности угла в 120° , характерного для идеального слоя графена и значениями углов для отдельной структурной позиции. Далее рассчитывали средний параметр деформации (Def) по всем структурным позициям, который характеризует устойчивость и степень деформации структуры. Число структурных позиций было определено по значениям кольцевого параметра Уэллса (Rng), который показывает минимальное число связей в кольцевых структурах, проходящих через центральный атом. Энергию сублимации рассчитывали, как разность между полной энергией на молекулярную группу BN в слоях нитрида бора и энергией изолированных атомов бора и азота. Ширину запрещенной зоны вблизи энергии Ферми определяли по разности между энергиями электронов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны.

3. Результаты и обсуждение

В результате $DFT-GGA$ расчетов была выполнена геометрическая оптимизация девяти модельно построенных слоев нитрида бора с графеноподобной структурой: $BN-L_{4-6-8c}$; $BN-L_{4-6-8d}$; $BN-L_{4-6-8f}$; $BN-L_{4-6-10a}$; $BN-L_{4-6-10b}$, $BN-L_{4-8-10}$, $BN-L_{4-6-12a}$; $BN-L_{4-6-12b}$ и $BN-L_{4-16}$. Однако, в процессе геометрической оптимизации устойчивыми оказались шесть из них, их структура приведена на рис. 1. Элементарные ячейки слоев $BN-L_{4-6-8c}$, $BN-L_{4-6-8f}$, $BN-L_{4-6-10a}$ и $BN-L_{4-8-10}$ относятся к ромбической сингонии, а $BN-L_{4-6-8d}$ и $BN-L_{4-6-10b}$ – к моноклинной, с углами между векторами элементарных трансляций равными $139,76$ и $141,83^\circ$ соответственно, в которых содержится от 8 до 20 атомов. Структуры слоев $BN-L_{4-6-12a}$, $BN-L_{4-6-12b}$ и $BN-L_{4-16}$ оказались неустойчивыми и в результате геометрической оптимизации трансформировались в более устойчивые полиморфные разновидности $BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-8}$ (см. рис. 2) и далее эти слоевые разновидности не рассматривались. Все устойчивые структурные разновидности состоят из атомов в трех различных кристаллографических структурных позициях, характеризующихся кольцевыми параметрами Уэллса (Rng). В элементарной ячейке структуры $BN-L_{4-6-8c}$ содержится 20 атомов, из них 8 атомов относится к первой структурной позиции (3, 4, 7, 8, 13, 14, 17 и 18 атомы), характеризующейся параметром Rng $6^2 8^1$, так как центральный атом окружен двумя шести- и одним восьмиугольным циклическим фрагментом, 8 атомов относятся ко второй структурной позиции (1, 2, 9, 10, 11, 12, 19, и 20 атомы), характеризующейся параметром Rng $4^1 6^1 8^1$, так как центральный атом окружен одним четырехугольным, одним

шестиугольным и одним восьмиугольным циклическими фрагментами и 4 атома относятся к третьей структурной позиции (5, 6, 15 и 16 атомы), так как центральный атом окружен тремя шестиугольными фрагментами.

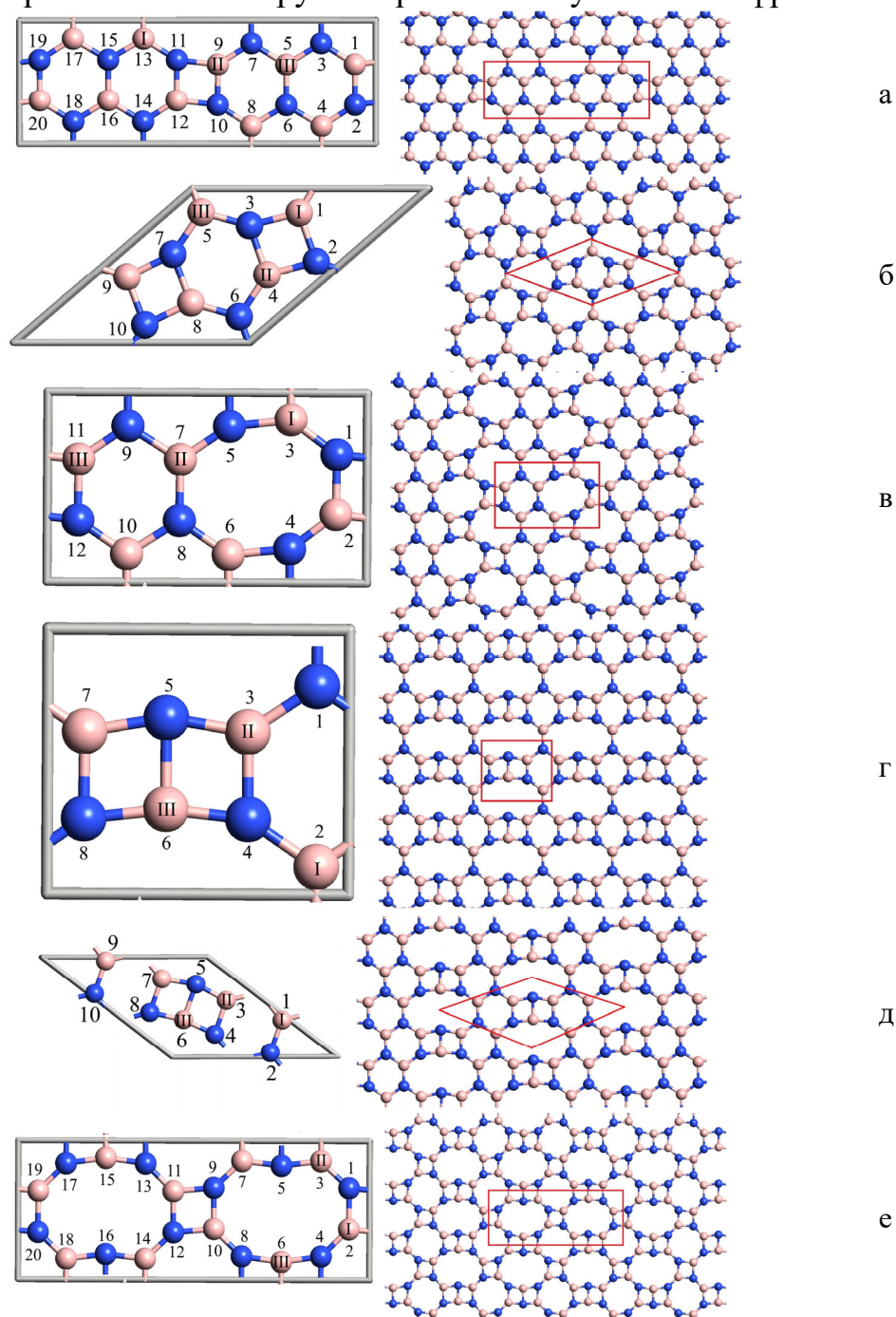


Рис. 1. Элементарные ячейки и геометрически оптимизированная в результате *DFT-GGA* расчетов структура монослоев: а – $BN-L_{4-6-8c}$, б – $BN-L_{4-6-8d}$, в – $BN-L_{4-6-8f}$, г – $BN-L_{4-6-10a}$, д – $BN-L_{4-6-10b}$, е – $BN-L_{4-8-10}$.

Полиморфные разновидности $BN-L_{4-6-8c}$; $BN-L_{4-6-8d}$ и $BN-L_{4-6-8f}$ построены из одного набора многоугольников, однако они отличаются соотношением числа атомов в различных структурных позициях. Для

слоев $BN-L_{4-6-8c}$ и $BN-L_{4-6-8f}$ это соотношение составляет 2:2:1, а для слоя $BN-L_{4-6-8f}$ – 1:1:1.

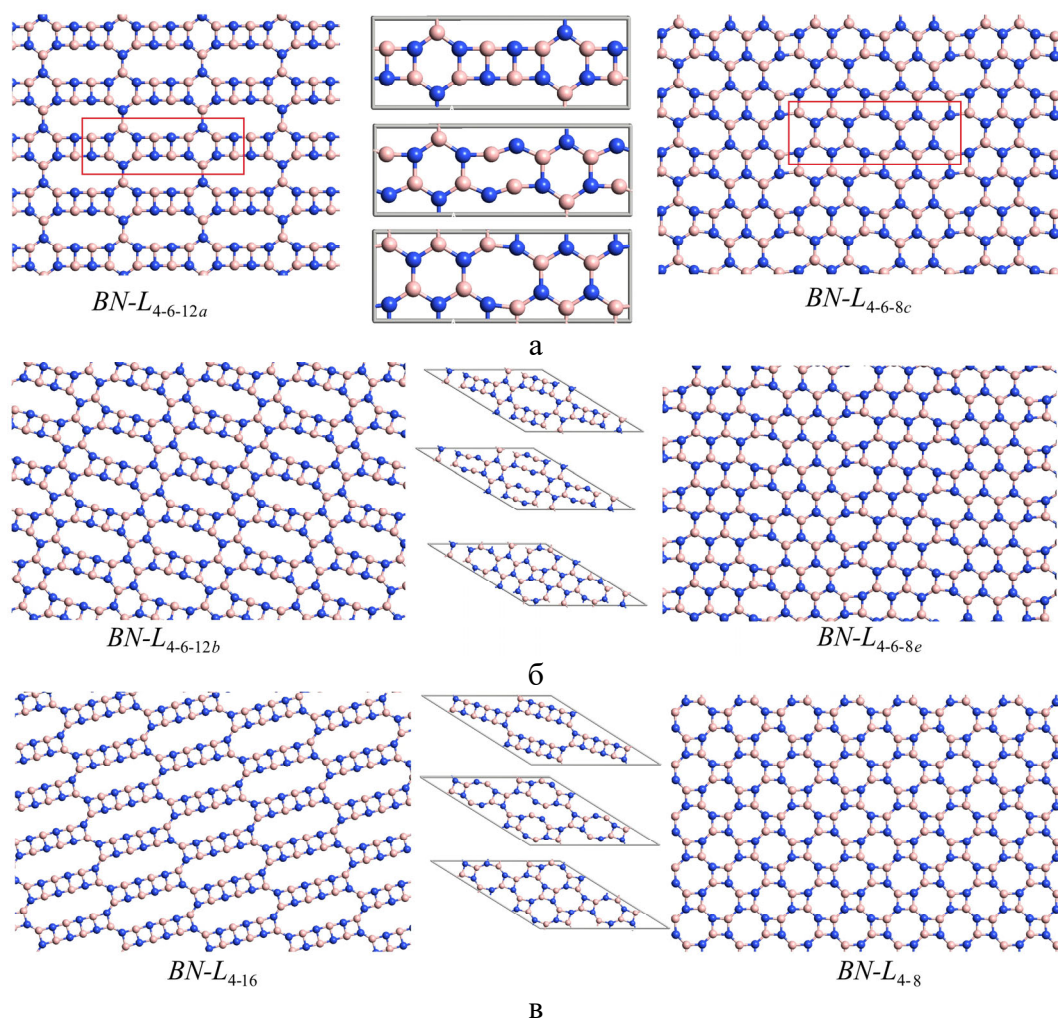


Рис. 2. Последовательная трансформация неустойчивых слоев графеноподобного нитрида бора: (слева – исходная структура, по центру – процесс геометрической оптимизации, справа – геометрически оптимизированная структура): а – $BN-L_{4-6-12a}$, б – $BN-L_{4-6-12b}$, в – $BN-L_{4-16}$.

Во всех рассмотренных слоевых соединениях атомы бора и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и их структура характеризуется девятью длинами связей (по три связи для каждой структурной позиции) и тремя значениями углов между связями для каждой уникальной структурной позиции, значения которых приведены в Таблице 1.

Максимальное значение длины межатомных связей наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-10a}$ и составляет 1,591 Å, минимальное – для слоя $BN-L_{4-6-8f}$ и составляет 1,385 Å, что указывает на сильные деформации данных слоев. В качестве параметра устойчивости соединений были рассчитаны параметры деформации структуры (Def). Минимальное значение параметра

деформации наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$ и составляет $26,64^\circ$, и данная структура должна быть наиболее устойчивой структурной разновидностью. Максимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$ и составляет $75,29^\circ$, что свидетельствует о сильной деформации структуры относительно гексагонального графена и о его меньшей устойчивости. Численные значения данных параметров представлены в Таблице 2.

Таблица 1. Длины межатомных связей и углы между ними в структурах нитрида бора.

Структура	Структурная позиция	$L_1, \text{\AA}$	$L_2, \text{\AA}$	$L_3, \text{\AA}$	$\varphi_{1-2}, ^\circ$	$\varphi_{1-3}, ^\circ$	$\varphi_{2-3}, ^\circ$	$Def_i, ^\circ$
$BN-L_{4-6-8c}$	I	1,469	1,471	1,417	83,97	122,04	153,99	60,00
	II	1,459	1,419	1,463	121,87	122,21	115,95	14,88
	III	1,471	1,467	1,4675	120,86	120,87	118,27	5,03
$BN-L_{4-6-8d}$	I	1,472	1,468	1,388	146,69	128,13	85,18	59,08
	II	1,491	1,475	1,444	84,22	124,81	150,97	60,91
	III	1,468	1,472	1,388	146,69	128,13	85,19	59,08
$BN-L_{4-6-8f}$	I	1,481	1,480	1,422	84,14	123,87	151,98	60,93
	II	1,492	1,426	1,487	123,12	113,00	123,88	13,91
	III	1,473	1,457	1,385	148,47	126,30	85,23	59,07
$BN-L_{4-6-10a}$	I	1,441	1,441	1,452	123,55	123,54	112,91	31,74
	II	1,517	1,436	1,443	124,91	82,88	152,30	57,01
	III	1,436	1,591	1,435	80,31	80,32	160,63	106,60
$BN-L_{4-6-10b}$	I	1,460	1,430	1,474	121,22	122,92	115,87	9,70
	II	1,426	1,505	1,437	123,54	83,11	153,56	56,83
	III	1,440	1,587	1,440	80,18	80,18	160,36	106,89
$BN-L_{4-8-10}$	I	1,449	1,503	1,450	83,49	83,46	166,95	104,78
	II	1,404	1,533	1,463	134,12	82,02	143,86	61,08
	III	1,398	1,481	1,482	85,46	132,33	142,21	60,01

Это также подтверждается рассчитанными значениями энергии сублимации (E_{sub}), которую определяли как разность между энергией изолированных атомов азота и бора и полной энергией, приходящейся на молекулярную группу BN . Минимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$ и составляет $16,93 \text{ эВ}/(BN)$, что говорит о низкой устойчивости данной структурной разновидности, максимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$ и составляет $17,69 \text{ эВ}/(BN)$. Однако, это значение меньше, чем рассчитанное для экспериментально синтезированного гексагонального нитрида бора, но больше, чем для слоев с кристаллографически эквивалентными структурными позициями [9, 10]. Полиморфные разновидности, рассмотренные в работе, отличаются по слоевой плотности. Минимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$, что связано с введенными дефектами в структуру, и составляет $0,651 \text{ г/см}^2$. Максимальное значение наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$ и составляет $0,727 \text{ г/см}^2$, что больше рассчитанного значения для двух основных полиморфных разновидностей графеноподобного нитрида бора

$BN-L_{4-8}$ и $BN-L_{4-6-12}$, в которых только одна структурная позиция (0,675 и 0,608 г/см²) [9, 10].

Таблица 2. Структурные, энергетические и электронные свойства слоев с графеноподобной структурой.

Параметр	$BN-L_{4-6-8c}$	$BN-L_{4-6-8d}$	$BN-L_{4-6-8f}$	$BN-L_{4-6-10a}$	$BN-L_{4-6-10b}$	$BN-L_{4-8-10}$
Сингония	Ромбич	Монокл	Ромбич	Ромбич	Моноклин	Ромбич
a , Å	12,724	6,783	7,653	5,234	6,881	12,824
b , Å	4,452	10,000	4,580	4,581	10,000	4,932
c , Å	10,000	6,783	10,000	10,000	6,881	10,000
β , °	90,00	139,76	90,00	90,00	141,83	90,00
N , атомов	20	10	12	8	10	20
Rng	$4^16^18^1$	4^18^2	$4^16^18^1$	6^110^2	6^210^1	$4^18^110^1$
	6^28^1	$4^16^18^1$	6^28^1	$4^16^110^1$	$4^16^110^1$	$4^18^110^1$
	6^3	6^18^2	4^18^2	4^210^1	4^210^1	4^210^1
ρ , г/см ²	0,727	0,693	0,705	0,687	0,704	0,651
Def , °	26,64	59,69	44,64	65,12	57,81	75,29
E_{total} , эВ/(BN)	-352,99	-352,67	-352,77	-352,24	-352,45	-352,23
E_{sub} , эВ/(BN)	17,69	17,37	17,47	16,94	17,15	16,93
E_g , эВ	4,03	3,48	3,58	3,72	3,87	3,20

На основе полученных данных обнаружены зависимости между энергетическим и структурными параметрами. На рис. 3 представлены зависимости энергии сублимации от параметра деформации и от слоевой плотности, из которых видно, что чем больше деформирована структура слоя и чем меньше слоевая плотность, тем меньшей энергией сублимации обладает полиморфная разновидность, и ниже должна быть ее устойчивость.

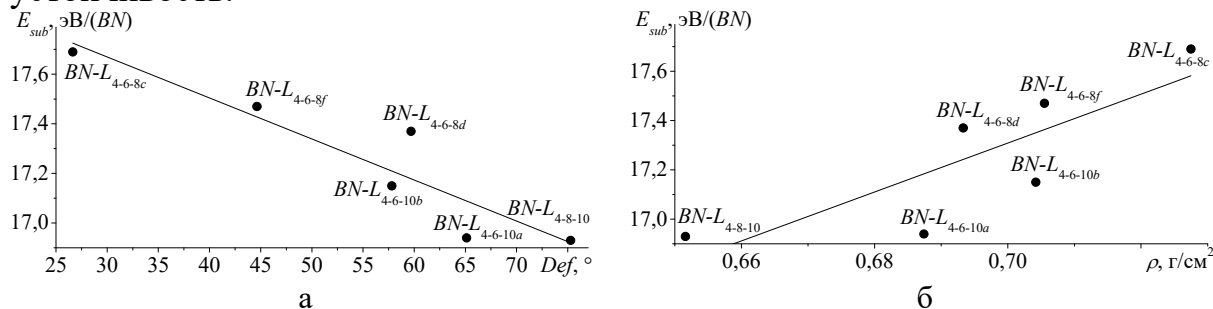


Рис. 3. Зависимости энергетических и структурных параметров: а – энергии сублимации от параметра деформации, б – энергии сублимации от слоевой плотности.

Для определения ширины запрещенной зоны были выполнены расчеты зонной структуры и плотностей электронных состояний, результаты которых представлены на рис. 4. Ширина запрещенной зоны E_g на уровне энергии Ферми E_F находится в диапазоне от 3,20 эВ, наблюдается для слоя $BN-L_{4-8-10}$ до 4,03 эВ, наблюдается для слоя $BN-L_{4-6-8c}$, т.е. все слоевые структурные разновидности нитрида бора должны быть широкозонными полупроводниками и E_g может изменяться в зависимости от особенностей структуры.

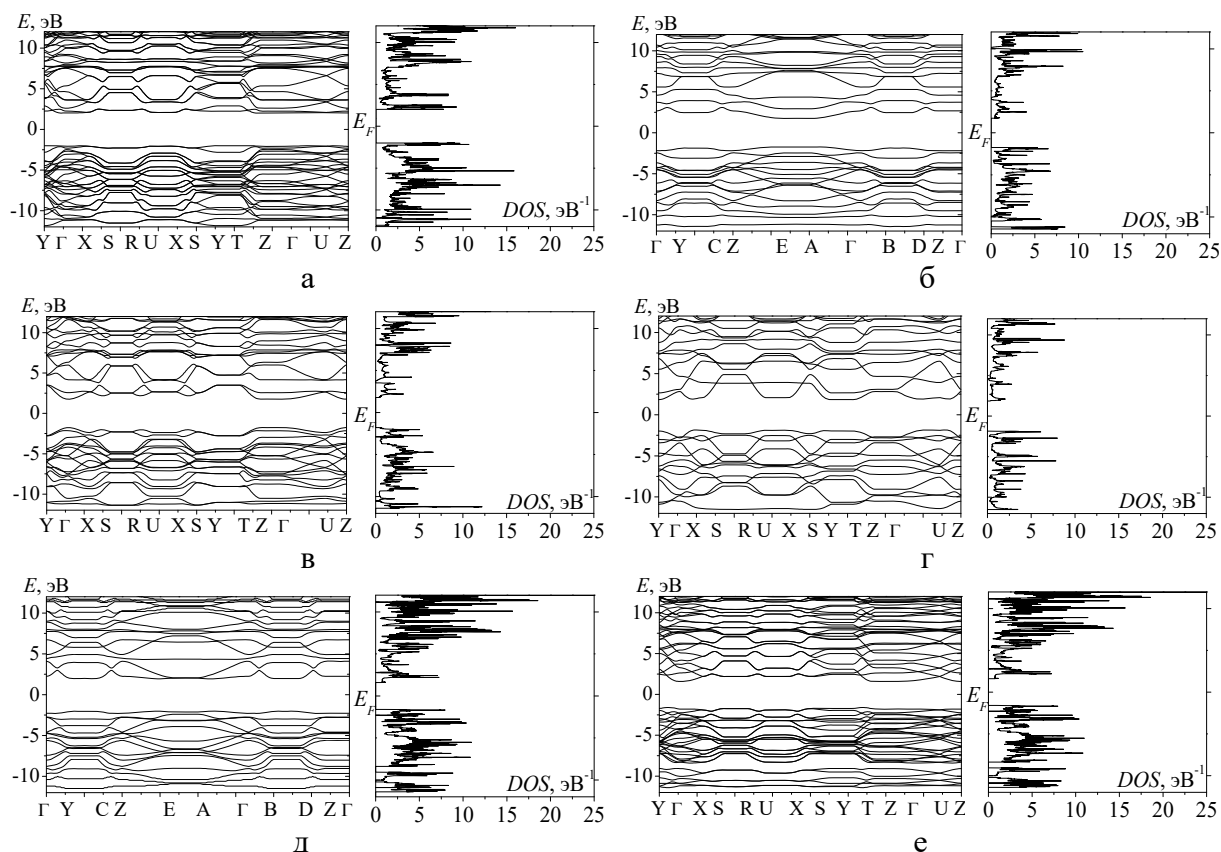


Рис. 4. Зонная структура и плотность электронных состояний графеноподобного нитрида бора: а – $BN-L_{4-6-8c}$, б – $BN-L_{4-6-8d}$, в – $BN-L_{4-6-8f}$, г – $BN-L_{4-6-10a}$, д – $BN-L_{4-6-10b}$, е – $BN-L_{4-8-10}$.

4. Заключение

Все рассмотренные полиморфные разновидности графеноподобного нитрида бора могут найти применение в качестве компонентов при производстве полупроводниковых устройств, таких как транзисторы и интегральные схемы. Слоевые полиморфы нитрида бора могут обладать высокой теплопроводностью, что помогает снизить тепловое сопротивление и улучшить эффективность работы устройств. Также представленные монослои могут применяться в качестве материалов для диэлектрических слоев в полевых транзисторах. Они способны обеспечивать высокую диэлектрическую прочность и стабильность при высоких температурах, что делает их идеальными для применения в высокопроизводительных микросхемах и устройствах памяти [13].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (Приказ № 126-1).

Библиографический список:

1. **Zhu, J.** Interpolation of atomically thin hexagonal boron nitride and graphene: electronic structure and

- thermodynamic stability in terms of all-carbon conjugated paths and aromatic hexagons / J. Zhu, S. Bhandary, B. Sanyal et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – I. 20. – P. 10264-10271. DOI: 10.1021/jp2016616.
2. **Mirkarimi, P.B.** Review of advances in cubic boron nitride film synthesis / P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 1997. – V. 21. – I. 2. – P. 47-100. DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00009-0.
3. **Ooi, N.** Structural properties of hexagonal boron nitride / N. Ooi, V. Rajan, J. Gottlieb et al. // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 14. – P. 515-535. DOI: 10.1088/0965-0393/14/3/012.
4. **Cassabois, G.** Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor / G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil // *Nature Photonics*. – 2016. – V. 10. – I. 4. – P. 262-266. DOI: 10.1038/nphoton.2015.277.
5. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, E.A. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1399. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
6. **Belenkov, E.A.** Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , and L_{4-6-12} / E.A. Belenkov, A.E. Kochengin // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – I. 10. – P. 2126-2133. DOI: 10.1134/S1063783415100030.
7. **Kochengin, A.E.** Crystal structure of L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} and L_{4-6-12} graphene polymorphs / A.E. Kochengin, E.A. Belenkov // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 845. – P. 247-250. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.247.
8. **Коченгин, А.Е.** Новые полиморфные разновидности графена, сформированные из карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // *Перспективные материалы*. – 2017. – № 2. – С. 5-13.
9. **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 // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1410. – Art. № 012016. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012016.
10. **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. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022060.
11. **Ряшенцев, Д.С.** Новые полиморфные разновидности нитрида бора с графеноподобными структурами / Д.С. Ряшенцев, Е.А. Беленков // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. – 2021. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 349-354. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.349.
12. **Ryashentsev, D.S.** New structural type of layered boron nitride BN- L_{4-6-8e} / D.S. Ryashentsev, E.A. Belenkov // *AIP Conference Proceedings*. – 2021. – V. 2402. – I. 1. – Art. № 020041. – 4 p. DOI: 10.1063/5.0072135.
13. **Liu, S.** Hysteresis-free hexagonal boron nitride encapsulated 2D semiconductor transistors, NMOS and CMOS inverters / S. Liu, K. Yuan, X. Xu et al. // *Advanced Electronic Materials*. – 2018. – V. 5. – I. 2. – Art. № 1800419. – 6 p. DOI: 10.1002/aelm.201800419.
14. **Liu, X.T.** Building functional memories and logic circuits with 2D boron nitride / X.T. Liu, J.R. Chen, Y. Wang et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 31. – I. 4. – Art. № 2004733. – 35 p. DOI: 10.1002/adfm.202004733.

References:

1. Zhu J., Bhandary S., Sanyal B. et al. Interpolation of atomically thin hexagonal boron nitride and graphene: electronic structure and thermodynamic stability in terms of all-carbon conjugated paths and aromatic hexagons, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, issue 20, pp. 10264-10271. DOI: 10.1021/jp2016616.
2. Mirkarimi P.B., McCarty K.F., Medlin D.L. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis /, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1997, vol. 21, issue 2, pp. 47-100. DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00009-0.
3. Ooi N., Rajan V., Gottlieb J. et al. Structural properties of hexagonal boron nitride, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2006, vol. 14, pp. 515-535. DOI: 10.1088/0965-0393/14/3/012.
4. Cassabois G., Valvin P., Gil B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nature Photonics*, 2016, vol. 10, issue 4, pp. 262-266. DOI: 10.1038/nphoton.2015.277.
5. Belenkov M.E., Kochengin E.A., Chernov V.M., Belenkov E.A. Graphene polymorphs, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1399, art. no. 022024, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
6. Belenkov E.A., Kochengin A.E. Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} , and L_{4-6-12} , *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, issue 10, pp. 2126-2133. DOI: 10.1134/S1063783415100030.

7. Kochengin A.E., Belenkov E.A. Crystal structure of L₆, L₄₋₈, L₃₋₁₂ and L₄₋₆₋₁₂ graphene polymorphs, *Materials Science Forum*, 2016, vol. 845, pp. 247-250. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.845.247.
8. Kochengin A.E., Belenkov E.A. Novye polimorfnye raznovidnosti grafena, sformirovannye iz karbinovykh tsepohek [New polymorphous types of graphene formed from carbyne chains], *The Journal Perspektivnye Materialy*, 2017, no. 2, pp. 5-13. (In Russian).
9. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. Structure and electronic properties of 4-8 and 4-6-12 layered varieties of boron nitride, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1410, art. no. 012016, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012016.
10. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. New BN polymorphs with two-dimensional structure, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 537, art. № 022060, 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022060.
11. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. Novye polimorfnye raznovidnosti nitrida bora s grafenopodobnymi strukturami [New polymorphic varieties of boron nitride with graphene-like structures], *Radioelektronika. Nanosistemy. Informatsionnye tekhnologii [Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies]*, 2021, vol. 13, issue 3, pp. 349-354. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.349. (In Russian).
12. Ryashentsev D.S., Belenkov E.A. New structural type of layered boron nitride BN-L_{4-6-8e}, *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2402, issue 1, art. no 020041, 4 p. DOI: 10.1063/5.0072135,
13. Liu S., Yuan K., Xu X. et al. Hysteresis-free hexagonal boron nitride encapsulated 2D semiconductor transistors, NMOS and CMOS inverters, *Advanced Electronic Materials*, 2018, vol. 5, issue 2, art. no. 1800419, 6 p. DOI: 10.1002/aelm.201800419.
14. Liu X.T., Chen X.T., Wang Y. et al. Building functional memories and logic circuits with 2D boron nitride, *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 31, issue 4, art. no. 2004733, 35 p. DOI: 10.1002/adfm.202004733.

Original paper

Structural varieties of 2D boron nitride

D.S. Ryashentsev, M.E. Belenkov, L.Y. Kovalenko
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.971

Abstract: Using the density functional theory method, geometric optimization of layered polymorphic varieties of boron nitride, in which atoms are located in three different structural positions, was carried out and their energy and electronic properties were determined. The structures of the new polymorphs consist of boron and nitrogen atoms in a sp^2 -hybridized state and were modeled from hexagonal boron nitride by introducing topological defects 4-6-8, 4-6-10, 4-8-10, 4-16 and 4-6-12. As a result of the analysis, the possibility of the existence of nine new structural varieties was established. However, during the geometric optimization process, three structures turned out to be unstable, which were transformed into more stable polymorphic varieties BN-L₄₋₈ and BN-L₄₋₆₋₈. The layer density of the considered polymorphic varieties varies from 0.651 to 0.727 g/cm². The sublimation energy values of the new structures range from 16,93 to 17,69 eV/(BN). The band gap varies from 3,20 to 4,03 eV. The relationships between the energy and structural parameters are determined.

Keywords: boron nitride, two-dimensional materials, polymorphism, ab initio calculations, crystal structure, band structure.

*Ряшенцев Дмитрий Сергеевич – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, химический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
Беленков Максим Евгеньевич – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
Коваленко Лилия Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, химический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»*

Dmitry S. Ryashentsev – Ph. D., Senior Lecturer, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University

Maxim E. Belenkov – Ph. D., Senior Lecturer, Radiophysics and Electronics Department, Chelyabinsk State University

Liliya Y. Kovalenko – Ph. D., Associate Professor, Solid State Chemistry and Nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 29.06.2024; после рецензирования/revised: 22.07.2024; принята/accepted: 27.07.2024.