

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК СИЛИЦИДА КАЛЬЦИЯ

Алексеев А.Ю.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Мигас Д.Б. – д-р физ.-мат. наук, доцент

Результаты моделирования с помощью методов из первых принципов показали возможность формирования нанотрубок Ca_2Si . Установлено, что ширина их запрещенной зоны уменьшается с уменьшением диаметра нанотрубки и принимает значения от 0,69 эВ (ширина запрещенной зоны двумерного Ca_2Si) и менее. В отличие от двумерного Ca_2Si , нанотрубки Ca_2Si кресельного типа являются прямозонными полупроводниками, что открывает для них перспективы в оптоэлектронике.

В последние десятилетия интенсивно изучаются наноструктуры различных материалов, так как они могут обладать уникальными свойствами из-за влияния эффектов квантового ограничения и доминирования поверхностных свойств над объемными. Среди них нанотрубки образуют большой класс наноструктур, привлекательный в связи с их структурными особенностями, которые также влияют на электронные свойства в зависимости от диаметра и хиральности [1,2]. По определению, нанотрубки – это свёрнутые в трубку наноленты (полоски), вырезанные из бесконечного двумерного материала. Недавно было теоретически предсказано существование двумерных силицидов, германидов и станидов щёлочноземельных металлов, которые являются полупроводниковыми материалами с шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) 0,1–1,0 эВ [3,4]. Установлено, что когда в роли щёлочноземельного металла выступали Ca, Sr или Ba, предсказанные структуры оказались динамически стабильны в фазе T, а когда Mg – в фазе Td. Фазы T и Td соответствуют аналогичным фазам двумерных дихалькогенидов тугоплавких металлов [5]. Как и в случае дихалькогенидов тугоплавких металлов [2] не исключено, что сворачивая наноленты найденных двумерных материалов [3,4] в нанотрубки можно получить наноструктуры с новыми свойствами. В данной работе на примере Ca_2Si были исследованы возможности формирования нанотрубок из этого силицида и особенности их зонных структур.

Моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности в коде VASP [6] с использованием приближения Пердью-Бурке-Эрнцерахофа для обменно-корреляционного потенциала [7]. Для расчётов использовалась энергия отсечки для базиса плоских волн 307 эВ и сетка точек в обратном пространстве $1 \times 1 \times 15$. Расчёт проведён для трёх нанотрубок типа зигзаг ((10,0), (12,0) и (14,0)) и трёх нанотрубок кресельного типа ((6,6), (8,8) и (9,9)) с диаметрами в диапазоне 15,6–23,6 Å. Их сечения, а также вид сбоку представлены на боковых панелях рисунка 1. Была проведена полная структурная оптимизация исследуемых нанотрубок. Поскольку в пределе бесконечного диаметра нанотрубка физически эквивалентна двумерной структуре, обнаружено, что все рассчитанные величины, включая полные энергии структур, структурные параметры и ШЗЗ, при увеличении диаметра стремятся к соответствующим величинам двумерного материала.

Разность полной энергии нанотрубки, рассчитанной на одну структурную единицу, и полной энергии соответствующего двумерного материала называется энергией напряжения нанотрубки. Чем она больше, тем больше энергии необходимо затратить для сворачивания наноленты в нанотрубку (наличие оборванных связей в наноленте, однако, может привести к тому, что при её сворачивании в нанотрубку энергия высвобождается [8]). Энергия напряжения положительна и обратно пропорциональна квадрату диаметра нанотрубки в случаях, когда сворачиваемый двумерный материал имеет ось симметрии второго порядка в плоскости двумерного материала, что справедливо для графена, двумерных дихалькогенидов тугоплавких металлов, исследуемых в данной работе материалов и других, но не справедливо, например, для имоголита [9]. Установлено, что изменение энергии напряжения в нанотрубках Ca_2Si также обратно пропорционально квадрату диаметра и находится в диапазоне значений 0,03–0,11 эВ, а сама энергия напряжения примерно в два раза меньше, чем энергия напряжения нанотрубок MoS_2 [10]. Поскольку нанотрубки MoS_2 уже были синтезированы ранее [2], меньшая энергия напряжения нанотрубок Ca_2Si позволяет сделать вывод о возможности их формирования. Энергия напряжения нанотрубок Ca_2Si кресельного типа оказалась незначительно ниже, чем для нанотрубок типа зигзаг (на 0,03 эВ между нанотрубками (10,0) и (6,6) и на 0,003 эВ между нанотрубками (14,0) и (8,8)).

Зонные структуры и соответствующие ШЗЗ представлены на центральной панели рисунка 1. Для сравнения, рассчитанная тем же методом ШЗЗ двумерного Ca_2Si равна 0,35 эВ. Таким образом, было обнаружено, что ШЗЗ уменьшается при уменьшении диаметра нанотрубки. Более того, непрямозонный двумерный Ca_2Si [4] становится прямозонным после его сворачивания в нанотрубку кресельного типа. Такая же тенденция изменения ШЗЗ и изменение характера первого перехода при изменении хиральности нанотрубки уже наблюдалась для нанотрубок дихалькогенидов тугоплавких металлов [10]. Наши расчёты не выявили зависимости длины связи Si–Ca от диаметра нанотрубки. Не исключено, что изменение зонных структур нанотрубок Ca_2Si обусловлено изменением углов между химическими связями в исследуемых структурах. Следует отметить, что тенденции изменения ШЗЗ одинаковы для нанотрубок обеих хиральностей – разность между ШЗЗ нанотрубок примерно

одного диаметра постоянна и равна 0,03 эВ. Известно, что используемый метод расчёта обменно-корреляционной энергии недооценивает ШЗЗ. ШЗЗ двумерного Ca_2Si , рассчитанная более точно с использованием гибридного потенциала, равна 0,69 эВ [4], поэтому следует полагать, что рассчитанные в работе значения будут ближе к экспериментальным значениям, если их увеличить на 0,34 эВ.

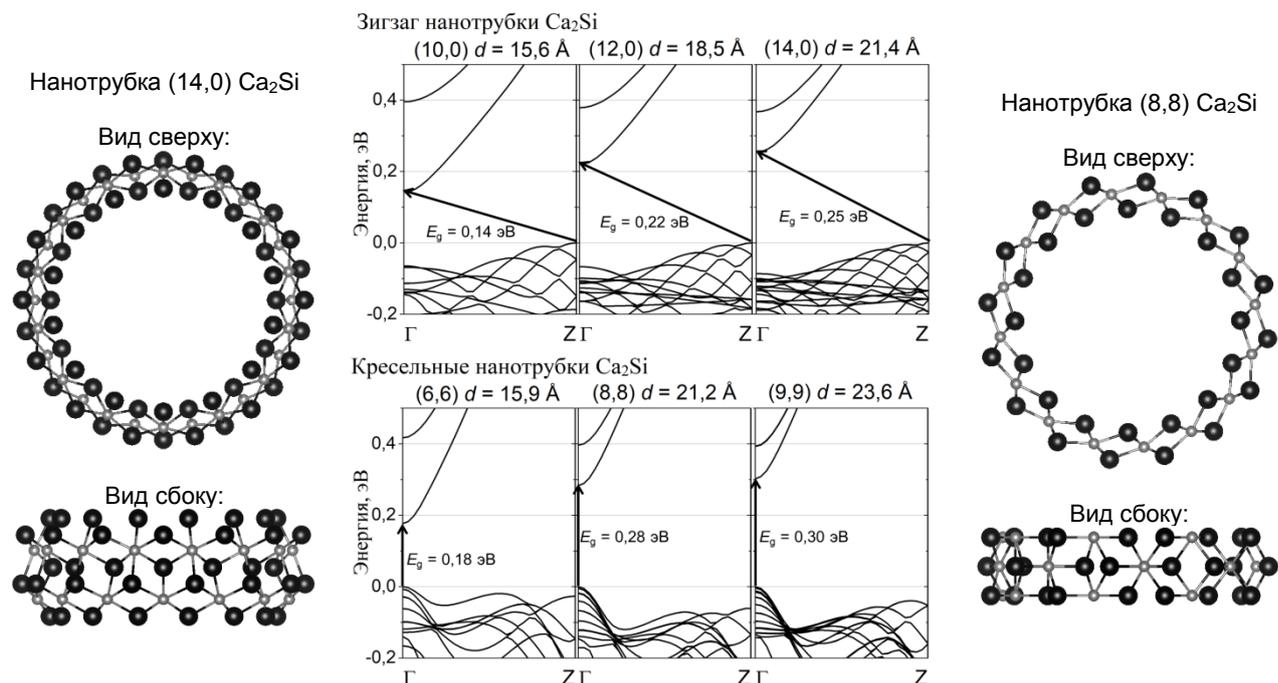


Рисунок 1 – Боковые панели: внешний вид зигзаг (14,0) и кресельных (8,8) нанотрубок Ca_2Si (тёмные шары – атомы Ca, светлые шары – атомы Si). Центральная панель: зонные структуры нанотрубок Ca_2Si . Ноль на шкале энергии соответствует потолку валентной зоны. Диаметры (d) нанотрубок, первые переходы и ширины запрещённых зон также указаны

Таким образом, показана возможность формирования полупроводниковых нанотрубок Ca_2Si с различной хиральностью. Выявлен прямозонный характер запрещенной зоны у энергетически более стабильных нанотрубок кресельного типа, что подразумевает перспективы их применения в оптоэлектронике. В связи с тем, что свойства силицидов, германидов и станидов кальция, стронция и бария похожи, следует ожидать те же тенденции и для нанотрубок остальных соединений из этого ряда. В то же время, нанотрубки Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn могут обладать существенно отличными свойствами, как это имеет место в случае двумерных материалов, что требует дополнительного изучения.

Список использованных источников:

1. Saito, R. *Physical properties of carbon nanotubes* / R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus – London : Imperial College Press, 1998. – 259 p.
2. Tenne, R. *Inorganic nanotubes* / R. Tenne, C. N. R. Rao // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2004. – Vol. 362, № 1823. – P. 2099–2125.
3. *Stability of 2D Alkaline-Earth Metal Silicides, Germanides and Stannides* / A. Yu. Alekseev [et al.] // *International Journal of Nanoscience*. 2019. – Vol. 18, № 03n04. – P. 1940013.
4. *Structural stability and electronic properties of 2D alkaline-earth metal silicides, germanides, and stannides* / A. Y. Alekseev [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2020. – Vol. 59. – P. SF0801.
5. Calandra, M. *Chemically exfoliated single-layer MoS_2 : Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles*. M. Calandra // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88, № 24. – P. 245428.
6. Kresse, G. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set* / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science*. – 1996. – Vol. 6, № 1. – P. 15–50.
7. Perdew, J. P. *Generalized gradient approximation made simple* / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical review letters*. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
8. Seifert, G., Köhler, T., & Tenne, R. (2002). *Stability of metal chalcogenide nanotubes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(10), 2497-2501.
9. Guimarães, L., Enyashin, A. N., Frenzel, J., Heine, T., Duarte, H. A., & Seifert, G. (2007). *Imogolite nanotubes: stability, electronic, and mechanical properties*. *Acs Nano*, 1(4), 362-368.
10. Seifert, G. *Structure and electronic properties of MoS_2 nanotubes* / G. Seifert [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, № 1. – P. 146.