

Моделирование электронных свойств одномерных систем на основе сульфида олова

В.Л. Шапошников*, А.В. Кривошеева

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
 П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь*

**shaposhnikov@bsuir.by*

Аннотация

В результате проведенного компьютерного моделирования установлены электронные свойства нанотрубок сульфида олова. Показано, что все исследованные структуры являются полупроводниковыми соединениями с шириной запрещенной зоны, меняющейся в диапазоне от 1,2 до 1,7 эВ в зависимости от диаметра нанотрубки.

Ключевые слова: сульфид серы, нанотрубка, ширина запрещенной зоны, плотность электронных состояний.

Введение

Солнечные элементы на основе структур с развитой поверхностью демонстрируют большой потенциал для достижения высокой эффективности преобразования энергии благодаря способности улавливать свет [1-4]. В настоящее время наиболее широко исследованной структурой являются устройства на основе кремниевых нанопроволок [1-3, 5]. В них отражательная способность существенно снижается, а поглощение света значительно увеличивается по сравнению с планарным кремниевым солнечным элементом [1-4]. Последнее время изучается возможность применения наноструктур из полупроводниковых соединений на основе халькогенидов металлов, в частности сульфида олова SnS, в состав которого входят широко распространенные в природе и нетоксичные компоненты. При этом низкоразмерные структуры из SnS все еще недостаточно хорошо изучены. В данной работе представлены результаты исследования электронных свойств нанотрубок сульфида олова.

Методика исследования

Генерацию одностенных нанотрубок различного диаметра сульфида олова осуществляли по схеме, аналогичной генерации углеродных нанотрубок. Для них в зависимости от индекса хиральности были рассмотрены зубчатые (armchair) и зигзагообразные (zigzag) варианты наноструктур, отличия между которыми заключаются в чередовании атомов олова и серы, обозначенными соответственно (n, n) и $(n, 0)$, где n – индекс хиральности, определяющий диаметр нанотрубки. Исследования проводили для $n = 2-7$. Число атомов при этом составляло от 8 (для $n=2$) до 28 (для $n=7$). На рисунке 1 представлены кристаллические структуры нанотрубок сульфида олова $(7, 7)$ и $(7, 0)$.

Полную оптимизацию кристаллической структуры исследуемых фаз проводили в рамках теории функционала плотности с помощью первопринципного метода псевдопотенциала с базисом на плоских волнах [6, 7] (пакет VASP [8, 9]). Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовали обобщенное градиентное приближение с функционалом Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [10]. Толщина слоя вакуума, достаточная для исключения взаимодействия между нанотрубками, составила 8 Å. Энергия отсечки была выбрана равной 370 эВ. Интеграцию по зоне Бриллюэна выполняли линейным методом тетраэдров. Самосогласование осуществляли на сетках, состоящих из разного числа k -точек, равномерно распределенных в неприводимой части зоны Бриллюэна. Число

зависело от размерности системы и варьировалось от 28 (для $n=7$) до 70 (для $n=2$). Изменение атомных позиций прекращали, когда силы, действующие на атомы, становились меньше $0,05 \text{ эВ/\text{Å}}$. В результате атомно-структурной оптимизации были определены постоянные решеток и межатомные расстояния, которые использовались при моделировании энергетических электронных спектров.

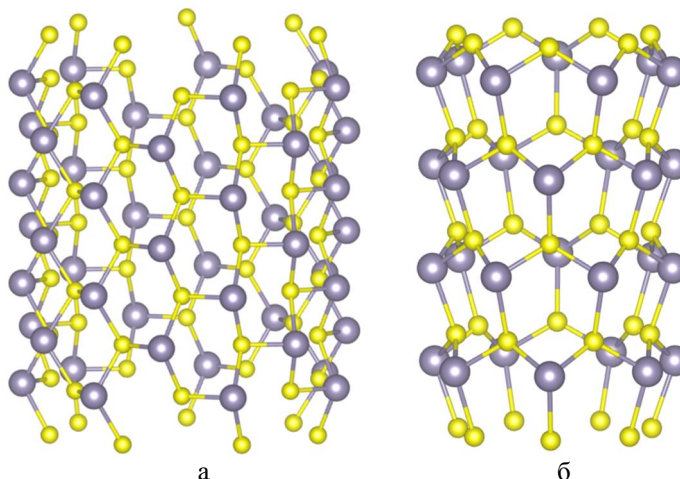


Рисунок 1. Кристаллические структуры нанотрубок сульфида олова (7, 7) (а) и (7, 0) (б).
Большие шарики обозначают атомы олова, маленькие – атомы серы.

Результаты и обсуждение

Проведенные расчеты показали, что все исследованные нанотрубки сульфида олова независимо от размера и геометрии являются полупроводниковыми соединениями с шириной запрещенной зоны, лежащей в диапазоне от 1,2 до 1,7 эВ. При этом большинство из них оказываются непрямозонными, за исключением трубок (2, 0) и (3, 0), которые характеризуются прямым переходом в точке Г. Основные численные параметры нанотрубок представлены в таблице 1. Очевидно, что длина связи Sn-S практически не зависит от диаметра нанотрубки.

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны (E_g), длина связи Sn-S ($d_{\text{Sn-S}}$), а также положения максимума валентной зоны (МВЗ) и минимума зоны проводимости (МЗП) в нанотрубках сульфида олова

Нанотрубка	E_g , эВ	$d_{\text{Sn-S}}$, Å	Положение МВЗ	Положение МЗП
(2, 0)	1,68	2,539	Г	Г
(2, 2)	1,47	2,543	0,8*(Г-А)	Г
(3, 0)	1,45	2,594	Г	Г
(3, 3)	1,46	2,532	0,9*(Г-А)	Г
(4, 0)	1,61	2,601	Г	А
(4, 4)	1,32	2,529	0,6*(Г-А)	Г
(5, 0)	1,65	2,599	Г	0,8*(Г-А)
(5, 5)	1,22	2,525	0,7*(Г-А)	Г
(6, 0)	1,51	2,589	Г	А
(6, 6)	1,22	2,529	0,6*(Г-А)	Г
(7, 0)	1,59	2,584	Г	0,8*(Г-А)
(7, 7)	1,20	2,524	0,6*(Г-А)	Г

На рисунке 2 представлены зонные структуры нанотрубок сульфида олова различного размера.

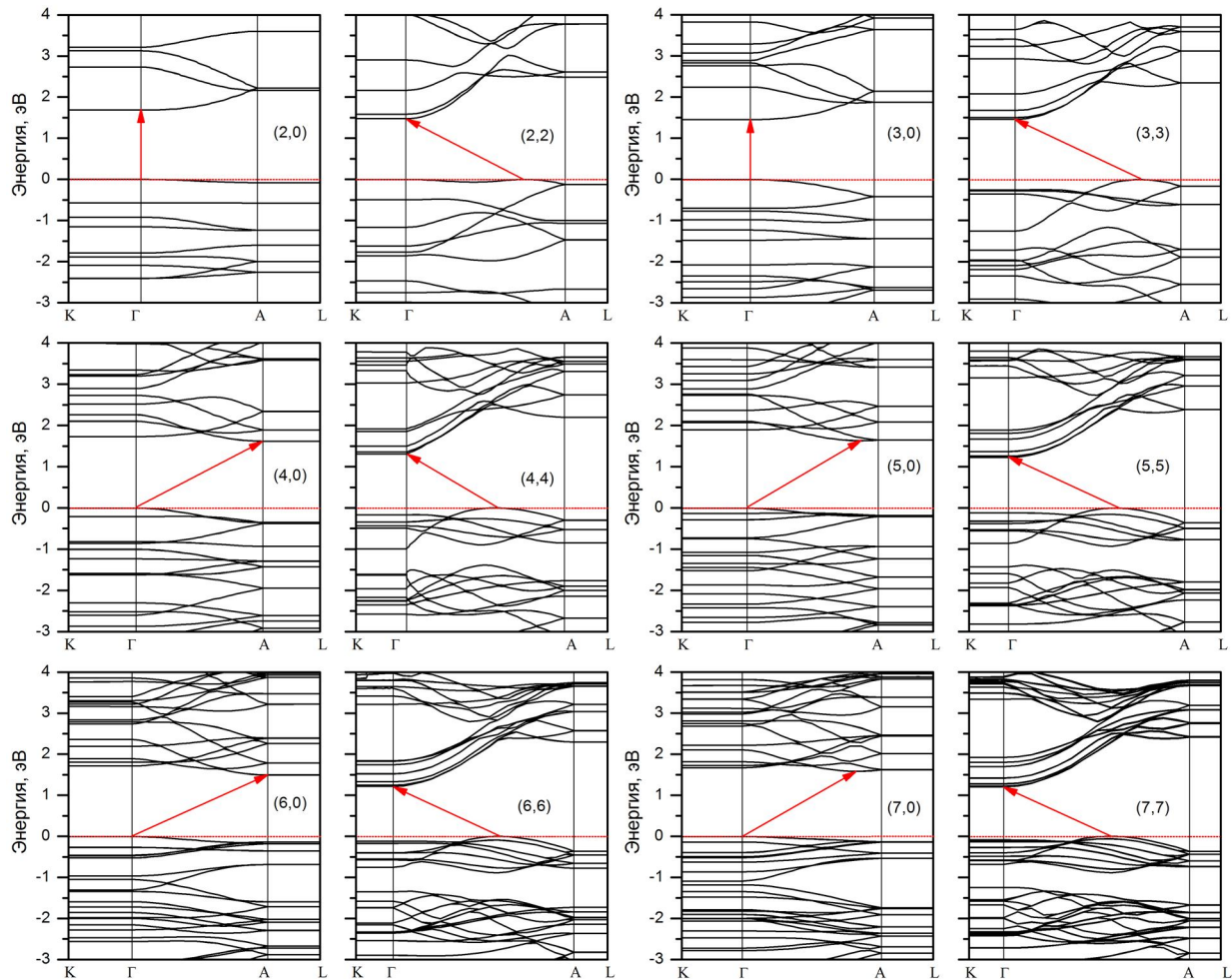


Рисунок 2. Структура электронных энергетических зон нанотрубок сульфида олова вдоль направлений высокой симметрии гексагональной зоны Бриллюэна. Стрелками показан переход между MBZ и MCP. Ноль на шкале энергий соответствует положению уровня Ферми

Как следует из зонных спектров, зоны в направлениях К-Г и А-Л являются плоскими, что обусловлено одномерностью структуры, изолированной слоями вакуума в двух направлениях. Для нанотрубок $(n, 0)$ MBZ находится в точке Г, в то время как для (n, n) он в основном находится на отрезке Г-А. MCP для нанотрубок (n, n) находится в точке Г, в то время как для $(n, 0)$ он оказывается в точке А или ее окрестности. Качественно, представленные спектры подобны друг другу за исключением отмеченных особенностей, а увеличение размера трубки приводит к росту числа зон. Полученные значения ширины запрещенной зоны хорошо согласуются со значениями для объемного сульфида олова, E_g для которого, согласно экспериментальным данным, составляет 1,1-1,8 эВ [11-13]. Анализ спектров парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) позволил установить, что состояния валентной зоны вблизи уровня Ферми определяются главным образом $3p$ -электронами атомов серы, гибридованными с $5s$ - и $5p$ -электронами атомов олова. Состояния зоны проводимости вблизи уровня Ферми в основном определяются $5p$ -электронами атомов олова с небольшим вкладом $3p$ -электронов атомов серы. Орбитальный состав не претерпевает существенных изменений при увеличении диаметра

нанотрубки или изменении ее геометрии с $(n, 0)$ на (n, n) . На рисунке 3 представлена зависимость ширины запрещенной зоны (E_g) нанотрубок сульфида олова от их диаметра. Для трубок (n, n) с ростом диаметра величина E_g уменьшается, в то время как для $(n, 0)$ зависимость является более сложной.

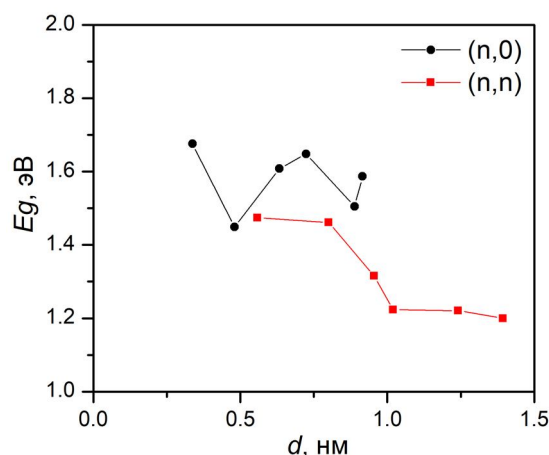


Рисунок 3. Величина энергетического зазора (E_g) нанотрубок сульфида олова в зависимости от их диаметра

Заключение

Проведенные теоретические расчеты энергетических зонных структур нанотрубок сульфида олова различного диаметра показали, что соединения являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны, которая варьируется в пределах от 1,2 до 1,7 эВ. Валентная зона вблизи уровня Ферми сформирована главным образом p -электронами атомов S, а также s - и p -электронами атомов Sn, в то время как состояния зоны проводимости вблизи уровня Ферми в основном определяются p -электронами атомов Sn с небольшим вкладом p -электронов атомов S. Поскольку исследованные соединения характеризуются оптимальной для поглощения солнечного света шириной запрещенной зоны (1,0-1,5 эВ), они могут представлять интерес для солнечной энергетики и оптоэлектроники.

Благодарность

Работа выполнена в рамках задания ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Опто- и СВЧ-электроника».

Список использованных источников:

- [1] E. C. Garnett [et al.] Ann. Rev. Mat. Res. 41 (2011) 269-295.
- [2] J. E. M. Haverkort [et al.] App. Phys. Rev. 5 (2018) 031106.
- [3] N. M. Ali, N. H. Rafat. Renewable Sustainable Ener. Rev. 68 (2017) 212-220.
- [4] H. Lu, C. Gang, Nano Lett. 7 (2007) 3249-3252.
- [5] E. Garnett, P. Yang, Nano Lett. 10 (2010) 1082-1087.
- [6] P. E. Blöchl Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 50 (1994) 17953-17979.
- [7] G. Kresse, D. Joubert Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 59 (1999) 1758-1775.
- [8] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [9] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [10] J. P. Perdew [et al.] Phys. Rev. Lett. 77(18) (1996) 3865-3868.
- [11] O. Madelung. Semiconductors: data handbook. Springer Berlin Heidelberg (2004) 691 p.
- [12] D. Avellaneda [et al.] J. Electrochem. Soc. 155 (2008) D517-D525.
- [13] Ch. Gao [et al.] Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6750-6755.