

УДК 620.3

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН И РАСЧЕТ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОНОСЛОЕВ $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$

Устюжанина С.В.¹, Кистанов А.А.²

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Российская Федерация

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Российская Федерация,
andrei.kistanov.ufa@gmail.com

Аннотация: В настоящее время наноразмерные тройные нитриды активно изучаются различными методами, в том числе методами компьютерного моделирования. В данной работе, с помощью первопринципных расчетов, изучена возможность существования монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$. Показано, что исследуемые монослои стабильны, а монослой Zn_2VN_3 является наиболее простым для синтеза, он также обладает самой высокой прочностью и эластичностью. Монослои $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ являются полупроводниками с почти равными прямой и непрямой запрещенными зонами порядка 2,7-3,4 эВ. При этом, монослой Zn_2NbN_3 имеет аномально высокую подвижность электронов $1,67 \times 10^4$ см²/В·с. Таким образом, исследуемые монослои $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$, в особенности монослой Zn_2NbN_3 , перспективны для применения в светодиодных устройствах и солнечных элементах.

Ключевые слова: тернарный нитрид; ДФТ; электронная структура; структурная стабильность; моделирование.

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время спрос на технологии на основе новых функциональных материалов, в частности, двумерных (2D) материалах, неуклонно растет. Двумерные материалы, благодаря своим уникальным свойствам, могут использоваться в различных областях, таких как электроника, фотоника, сенсорика и т. д. Одними из таких 2D материалов являются тройные соединения [1]. Например, на основе предсказаний из первых принципов монослой Sb_2TeSe_2 был предложен в качестве материала для солнечных элементов из-за его умеренной ширины запрещенной зоны и высокой подвижности носителей заряда [2]. Первопринципные расчеты показали, что монослой $V_3C_2P_3$ обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к газам NO_2 и NO [3]. Результаты моделирования также показали увеличение проводимости зарядов в пленках $CoMnN$ при умеренном повышении концентрации Mn [4].

Совсем недавно большое внимание стало уделяться тройным нитридам. Например, тонкая пленка $TiZnN_2$ была предложена в качестве гидрофобного, высокостабильного и экономически эффективного активного слоя в солнечных элементах [5]. Кроме того, были обнаружены тонкие пленки Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Эти тонкие пленки демонстрируют высокую стабильность в окружающей среде, имеют умеренную ширину запрещенной зоны и высокое значение светопоглощения, что делает их перспективными для применения в качестве барьерного слоя в тандемных солнечных элементах [6-8].

В данной работе, с использованием моделирования на основе теории функционала плотности (DFT), изучена возможность существования новых монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$. Показана их структурная стабильность путем расчета энергии образования; смоделирован процесс синтеза и формирования структуры методом *ab initio* молекулярной динамики и показаны основные функциональные свойства.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ

Модель монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ разработана на основе структуры их объемных аналогов, полученных в предыдущих работах [6-8]. Эти монослои имеют орторомбическую решетку с параметрами решетки $a = b = 5,63$ Å, $a = b = 5,77$ Å и $a = b = 5,78$ Å соответственно. На рис. 1а, на примере монослоя Zn_2VN_3 , показаны оптимизированные элементарные ячейки монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$, которые получились путем отсечения атомарного слоя от объемного материала вдоль направление (001).

Энергия образования $E_{обр}$ монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ рассчитана как:

$$E_{обр} = (E_{tot} - n_{Zn}E_{Zn} - n_{(V,Nb,Ta)}E_{(V,Nb,Ta)} - n_N E_N) / n_{tot} \quad (1)$$

где E_{tot} , — свободные энергии монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$; E_{Zn} , $E_{(V,Nb,Ta)}$ и E_N — энергии изолированных атомов Zn, (V,Nb,Ta) и N в стабильной фазе, соответственно; n_{Zn} , $n_{(V,Nb,Ta)}$, n_N и n_{tot} — количество атомов Zn, (V,Nb, Ta), N и общее количество атомов структуры. $E_{обр}$ монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ составляет -3,60 эВ на атом, -3,82 эВ на атом и -3,91 эВ на атом, что говорит об их способности к самосборке.

Теоретическая оценка «потенциально расслаивающихся» двумерных систем может быть получена с помощью энергии расслаивания E_{exf} , которая не должна превышать 200 мэВ/Å^2 [9]. Рассчитанная E_{exf} для монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$ составляет 105 мэВ/Å^2 , 117 мэВ/Å^2 и 125 мэВ/Å^2 , соответственно, что позволяет предположить, что эти монослои могут быть получены при определенных условиях. Кроме того, недавно был описан еще один подход к осаждению тонкой пленки Zn_2VN_3 , при котором испаренные Zn_3N_2 и VN в ионизированном азоте при температуре 390-490 К образуют тонкую пленку Zn_2VN_3 в результате реакции $\text{Zn}_3\text{N}_2 + \text{VN} \rightarrow (\text{N}^+) \text{Zn}_2\text{VN}_3 + \text{Zn}$ (испарение) [6]. Исходя из этих экспериментальных данных, проведены *ab initio* молекулярно-динамические (AIMD) расчеты для моделирования процесса формирования монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$. Как показано на рис. 1б, при AIMD моделировании, выполненном при вышеупомянутых условиях, было обнаружено, что шестиугольники Zn_2VN_3 действительно формируются при $\sim 180^\circ \text{C}$ в течение $\sim 4 \text{ пс}$. Следовательно, контролируя определенные параметры, такие как скорость испарения Zn и скорость ионизированного азота или температуры синтеза, возможно синтезировать монослои $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$.

Для оценки механических свойств монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$, рассчитана пространственная зависимость их модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона, как показано на рис. 1в. Модуль Юнга монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$ практически изотропен и равен $96,4 \text{ Н/м}$, $89,0 \text{ Н/м}$ и $88,3 \text{ Н/м}$, соответственно. В свою очередь, модуль сдвига и коэффициент Пуассона монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$ обладают небольшой изотропией. Ниболее высокие значения модуля сдвига $35,7 \text{ Н/м}$ (монослой Zn_2VN_3), $33,0 \text{ Н/м}$ (монослой Zn_2NbN_3) и $32,8 \text{ Н/м}$ (монослой $\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{N}_3$) и самые высокие значения коэффициента Пуассона $0,43$ (монослой Zn_2VN_3), $0,37$ (монослой Zn_2NbN_3) и $0,40$ (монослой $\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{N}_3$).

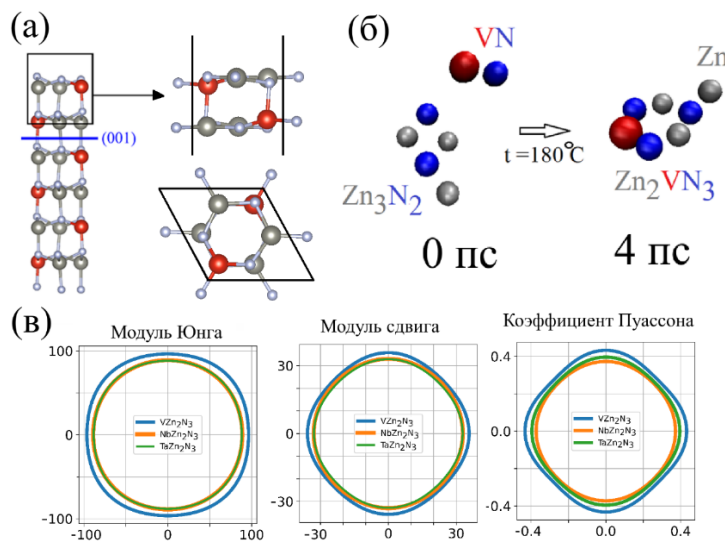


Рисунок 1. (а) Схема превращения Zn_2VN_3 из объемного состояния в двумерное и элементарная ячейка монослоя Zn_2VN_3 . (б) Результат AIMD моделирования формирования монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$. (в) Пространственные зависимости модуля Юнга (Н/м), модуля сдвига (Н/м) и коэффициента Пуассона для монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$.

На рис. 2а представлена зонная структура монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$, полученная с использованием обменно-корреляционного функционала Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [10]. Монослой Zn_2VN_3 имеет непрямую запрещенную зону $2,75 \text{ эВ}$ и прямую запрещенную зону $2,85 \text{ эВ}$, а монослои Zn_2NbN_3 и $\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{N}_3$ имеют прямую запрещенную зону (которая равна неямой запрещенной зоне) равную $3,38 \text{ эВ}$ и $3,33 \text{ эВ}$, соответственно. Поскольку монослой Zn_2VN_3 имеет непрямую запрещенную зону, прямое фотовозбуждение невозможно, что может снижать его коэффициент поглощения и делает устройства светопоглощения на основе монослоя Zn_2VN_3 менее эффективными, по сравнению с таковыми на основе монослоев Zn_2NbN_3 и $\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{N}_3$.

Далее был определен механизм переноса носителей заряда в монослоях $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$. Пространственная структура волновых функций в k точках, соответствующих минимуму валентной зоны (VBM) и максимуму зоны проводимости (CBM) для монослоев $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$, на примере монослоя Zn_2VN_3 , показана на рис. 2б. Видно, что CBM и VBM в монослое Zn_2VN_3 локализованы в направлениях x и y , что аналогично в случаях монослоев Zn_2NbN_3 и $\text{Zn}_2\text{Ta}_3\text{N}_3$. Примечательно, что CBM в монослоях $\text{Zn}_2(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{N}_3$ сильно делокализован в направлении вне плоскости, что предполагает повышенную подвижность электронов по сравнению с подвижностью дырок в этих монослоях. При этом рассчитано, что монослой Zn_2NbN_3 имеет самую высокую подвижность электронов $1,67 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В с}$.

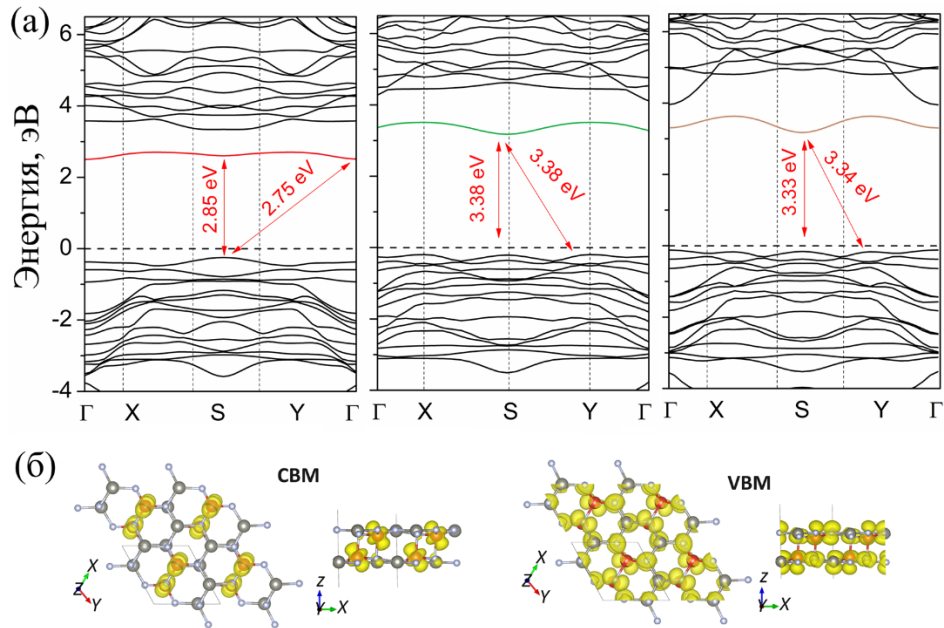


Рисунок 2. (а) Зонная структура монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$. (б) Пространственная структура волновых функций в k точках, соответствующих VBM и CBM, на примере монослоя Zn_2VN_3

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами компьютерного моделирования предсказаны новые функциональные материалы, монослои $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$. Экспериментальное получение данных структур весьма вероятно благодаря низкой энергии отслоения, гораздо ниже $200 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$. Также предполагается, что для синтеза монослоев $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ может быть использован подход химического осаждения из газовой фазы, аналогично производству объемного Zn_2VN_3 [7]. Стоит отметить монослой Zn_2NbN_3 , который имеет прямую запрещенную зону равную $3,38 \text{ эВ}$ и высокую подвижность электронов $1,67 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В с}$, при этом демонстрирует умеренные механические свойства. Все это делает монослой Zn_2NbN_3 кандидатом для применения в оптоэлектронных устройствах и солнечных элементах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01001, <https://rscf.ru/project/23-73-01001/>.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hvezdouski, D. Ch. Search on stable binary and ternary compounds of two-dimensional transition metal halides. // D. Ch. Hvezdouski, M. S. Baranova, E. A. Korznikova, A. A. Kistanov, V. R. Stempitsky. 2D Mater. 2024. Vol. 11, P. 025022.
- [2] Wang, C. Sb_2TeSe_2 monolayers: promising 2D semiconductors for highly efficient excitonic solar cells. // C. Wang, Y. Jing, X. Zhou, Y. F. Li. ACS Omega 2021. Vol. 6, No 31. P. 20590–20597.
- [3] Yuan, X. $B_3C_2P_3$ monolayers based highly sensitive and selective room-temperature gas sensors for reusable NO and NO_2 detection. // X. Yuan, Y. Yong, Q. Hou, H. Cui, K. Tian, W. Ju, X. Li, X. Li. Vacuum 2024. Vol. 220. P. 112874.
- [4] Tan, Zh. From binary to ternary transition-metal nitrides: a boost toward nitrogen magneto-ionics. // Zh. Tan, S. Martins, M. Escobar, J. de Rojas, F. Ibrahim, M. Chshiev, A. Quintana, A. Lopeandia, J. L. Costa-Krämer, E. Menéndez, J. Sort. ACS Appl. Mater. Interfaces 2022. Vol. 14, No 39. P. 44581-44590.
- [5] George, J. Novel ternary nitride thin film-based self-powered, broad spectral responsive photodetector with a high detectivity for weak. // J. George, H. K. Vikraman, R. P. Reji, K. M. Ghanashyam, S. V. Jayaraman, Y. Sivalingam, K. M. S. R. Narasimha. Light. Adv. Mater. Technol. 2023. Vol. 8. P. 2200645.
- [6] Zakutayev, A. Synthesis of Zn_2NbN_3 ternary nitride semiconductor with wurtzite-derived crystal structure. // A. Zakutayev. J. Phys.: Condens. Matter. 2021. Vol. 33. P. 354003.

[7] Zhuk, S. Synthesis and characterization of the ternary nitride semiconductor Zn_2VN_3 : theoretical prediction, combinatorial screening, and epitaxial stabilization. // S. Zhuk, A.A. Kistanov, S.C. Boehme, N. Ott, F. La Mattina, M. Stiefel, M.V. Kovalenko, S. Siol. Chem. Mater. 2021. Vol. 33, No 23. P. 9306-9316.

[8] Zhuk, S. Combinatorial reactive sputtering with auger parameter analysis enables synthesis of wurtzite Zn_2TaN_3 . // S. Zhuk, A. Wiczorek, A. Sharma, J. Patidar, K. Thorwarth, J. Michler, S. Siol. Chem. Mater. 2023. Vol. 35, No 17. P. 7069–7078.

[9] Barnowsky, T. A new group of 2D non-van der Waals materials with ultra-low exfoliation energies. // T. Barnowsky, A. V. Krasheninnikov, R. Friedrich. Adv. Electron. Mater. 2023. Vol. 9. P. 2201112.

[10] Heyd, J. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. // J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof. J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 8207.

COMPUTATIONAL DESIGN AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ MONOLAYERS

S.V. Ustiuzhanina¹, A.A. Kistanov²

¹Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

²Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation, andrei.kistanov.ufa@gmail.com

Abstract: Currently, nanosized ternary nitrides are actively studied by various methods, including computational modeling. In this work, the possibility of the existence of $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ monolayers is studied using first-principles calculations. It is shown that the studied monolayers are stable, and the Zn_2VN_3 monolayer is the easiest to synthesize, it also has the highest strength and elasticity. $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ monolayers are semiconductors with almost equal direct and indirect band gaps in the range of 2.7-3.4 eV. And Zn_2NbN_3 monolayer shows an abnormally high electron mobility of 1.67×10^4 cm²/V s. Thus, the studied $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ monolayers, specifically the Zn_2NbN_3 monolayer, are promising for use in LED devices and solar cells.

Keywords: ternary nitride; DFT; electronic structure; structural stability; modeling.