

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСРЕДСТВОМ AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЯ

М.С. Зеленина, О.А. Козлова, В.Р. Стемпицкий

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Фундаментальные и прикладные исследования последних лет продемонстрировали широкие возможности применения наноструктурированных материалов в различных областях науки и техники. Эффективным инструментом в дальнейшем прогрессе понимания и объяснения физических явлений, происходящих в наноразмерных объектах, принадлежит использованию ab-initio, первопринципных методов моделирования. В работе представлены результаты квантово-механического моделирования электронных и магнитных свойств зернистых пленок ZnO и квазидвумерных структур TiS₂ и TiSe₂, полученные на базе высокопроизводительных вычислительных средств с использованием программного комплекса VASP [1, 2].

Экспериментальные исследования показали, что наноструктурированный ZnO, при определенных условиях приобретает ферромагнитные свойства и обладает высокой температурой фазового перехода второго рода [3]. Наличие указанных свойств позволяет использовать оксид цинк в качестве материала структурных элементов запоминающих устройств, функционирующих на спиновых эффектах. Однако, результаты, полученные разными группами исследователями, не сводятся к единому выводу, а именно, если одна группа коллективов экспериментаторов получила данные, свидетельствующие о наличии ферромагнетизма в ZnO, то другая группа не смогла выявить его [3-5].

Еще одной группой перспективных наноструктурированных материалов являются ультратонкие квазидвумерные структуры слоистых дихалькогенидов переходных металлов (ХПМ). Материалы данного типа технологически просты в производстве, эффективны в использовании и обладают более широким диапазоном электрохимических свойств [6 - 8]. В частности, структуры, состоящие из одного или нескольких слоев ХПМ, полученные посредством отслаивания объемных материалов или CVD-методом, являются прямозонными полупроводниками, значение запрещенной зоны и тип носителя заряда которых, колеблется в зависимости от кристаллографической конфигурации, химического состава и размерности соединений. Таким образом, возможность модификации электронной структуры ХПМ делает их привлекательными для различных приложений микро- и нанoeлектроники.

Для анализа магнитного состояния наноструктуры традиционно используются современные методы зонных расчетов, основанных на теории функционала электронной плотности (density-functional theory — DFT) [2]. Получаемые результаты касаются распределения энергетических зон, плотностей состояний и характера их спинового расщепления, величин магнитных моментов атомов-компонентов в дефектных системах. Еще одним важным расчетным параметром, который привлекаемыми при изучении типа коллективного магнетизма, являются параметры обменных взаимодействий.

Расчеты проводились с учетом периодических условий, поэтому для того, чтобы исключить взаимное влияние границ зерен ZnO друг на друга использовалась супер-ячейка, размером 4x8x1 элементарных ячеек ZnO. Для того, чтобы исключить взаимодействие между слоями в структурах TiS₂ и TiSe₂, между ними закладывался вакуумный промежуток, равный 15 Å. Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла 500 эВ. Разбиение обратного пространства выполнялось методом Монкхорста-Пака (Monckhorst Pack) размером 4x4x1 для ZnO и 8x8x6 для TiS₂ и TiSe₂. Критерий энергии сходимости геометрии структур был равен 1·10⁻⁶ эВ. Расчеты структур TiS₂ и TiSe₂ выполнялись с использованием гибридного функционала PBE0, который является комбинацией обменных вкладов, определяемых методом Хартри-Фока и при помощи функционалов DFT. Выбор гибридной формы для функционала плотности обусловлен успешным опытом использования в работах посвященным ab-initio исследованиям, в которых довольно качественно воспроизведены экспериментальные данные: параметры решеток, модули упругости и др. Гибридный функционал PBE0 содержит 25% хартри-фоковской (HF) обменной энергии (ExHF). Для изучения магнитных свойств использовалась неколлинеарная модель магнетизма.

Межзеренную границу можно рассматривать как область, в которой осуществляется контакт двух кристаллов, различающихся только ориентациями. Граница зерен – атомный слой толщиной 1-2 атомных диаметра, по обе стороны от которого кристаллические решетки различаются только пространственной разориентацией. По такому принципу была воспроизведена структура межзеренной границы с углом разориентации 10 градусов (Рисунок 1а). Расчеты проводили с учетом периодических условий, поэтому для того, чтобы исключить влияние дефектов границ друг на друга, использовалась супер-ячейка, которая имела размерность 16x4x1 элементарных ячейки ZnO, что соответствует 5.024x1.256 нм.

Проведено исследование ферромагнитного состояния системы. Установлено, что структура имеет стабильную ферромагнитную фазу. Рассчитанный магнитный момент равен 2,51 μВ (магнетон Бора). Получено распределение эффективной спиновой магнитной плотности в структуре (Рисунок 1б).

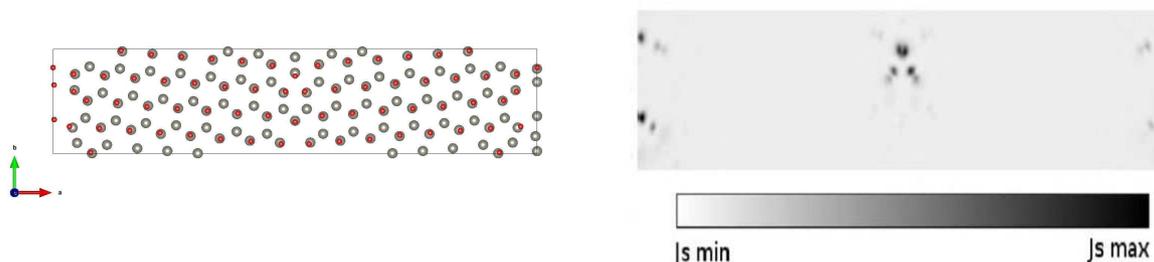


Рис. 1. Модель границы зерна ZnO: а - после процесса релаксации; б - распределение магнитной плотности

На рисунке 1б представлено распределение магнитной плотности в дефектной структуре ZnO. Очевидно, что оно носит анизотропный характер: значение магнитной плотности достигает максимального значения в области межзеренной границы и равно нулю в областях отдаленных от нее. Эта особенность позволяет сделать предположение о наличии зависимости ферромагнетизма ZnO от размера и разориентации зерен в его структуре. Такое предположение позволяет объяснить различия в результатах измерений ферромагнетизма в образцах ZnO и дает возможность использования данной структуры в приборах сенсорики.

Рассчитано распределение электронной плотности и зонная диаграмма для объемной и квазидвухмерной структуры TiS₂ и TiSe₂. На рисунке 2 представлено распределение электронной плотности для объемной и квазидвухмерной структуры структуры TiS₂.

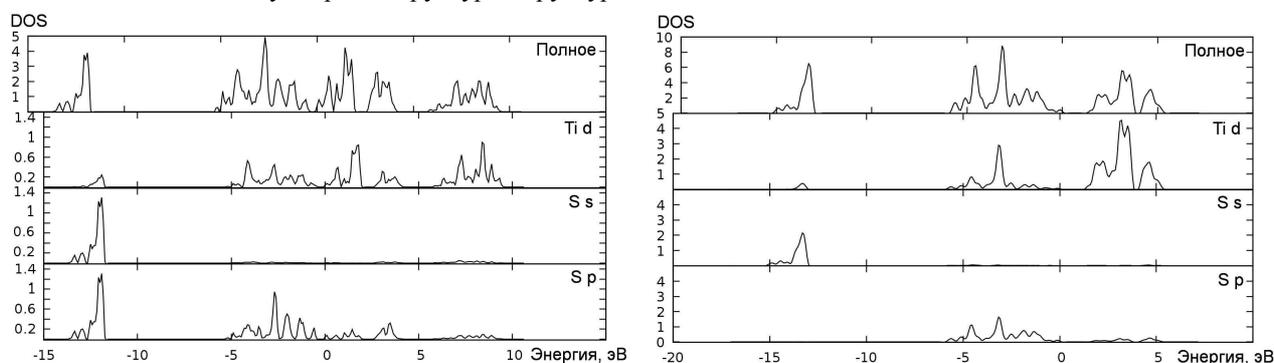


Рис. 2. Полное и поорбитальное распределение плотности электронных состояний (DOS): а – для объемной структуры TiS₂; б – для квазидвухмерной структуры TiS₂

Распределение плотности электронных состояний квазидвухмерной структуры TiS₂ схожа с результатами, полученными для объемной структуры. Это связано с тем, что соединение имеет сильные ковалентные внутрислоевые взаимосвязи. Однако необходимо отметить ключевое отличие в свойствах объемной и квазидвухмерной структуры. Объемный TiS₂ является полуметаллом, а его квазидвухмерный аналог TiS₂ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ. Полученные результаты согласуются с теоретическими и прикладными результатами, описанными в работе [9]. Обнаружено, что электронные свойства TiSe₂ также изменяются при уменьшении размерности структуры. Квазидвухмерная структура TiSe₂ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,7 эВ. Однако в работе [9], сообщается, что изменение размерности структуры незначительно влияет на распределение плотности электронных состояний и зонную диаграмму TiSe₂, что отличается от результатов, полученных нами при исследовании указанного материала. Такое отличие может объясняться использованием различных функционалов *ab initio* моделирования.

Разнообразный физико-химический состав квазидвухмерных структур на основе ХПМ предоставляет множество возможностей для использования электронных свойств указанных соединений для устройств хранения энергии, каталитически активных элементов в оптоэлектронике, и в структурных компонентах микроэлектронных приборов. Однако остаются нерешенными ключевые проблемы, связанные с увеличением электрической проводимости и повышением стабильности квазидвухмерных структур, решение которых требует интеграции экспериментальных и теоретических исследований.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kresse, G. (1996). // *Comput. Mat. Sci.* 6. P. 15-19.
2. Kresse, G., Marsman, M., & Furthmüller, J. (2003). *VASP the guide: tutorial*. Vienna: University of Vienna.
3. Страумал Б. Б., Протасова С. Г. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2013. Т.97. С. 415-426.
4. Ивановский А. Л. // *УФН*. 2007. Т. 177, №10, С. 1083-1104.

5. Byung-Sub Kang, Kwang-Pyo Chae. // J. Mag. 2012. 17(3). C. 163-167.
6. Li H. et al. // Small. 2012. Vol. 8. P. 63-67.
7. Castro Neto A. H. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 4382-4385.
8. Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.-J., Loh K. P., Zhang H. // Nature chemistry. 2013. Vol. 5. P. 263-275.
9. C. M. Fang, R. A. de Groot, and C. Haas.// Phys. Rev. B 56. 1997. P. 4455-4463.