

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИНА

© 2019 г. А. А. Кистанов^{a,*}, С. Х. Хадиуллин^b, С. В. Дмитриев^{a,c}, Е. А. Корзникова^a

^a Российская академия наук, Институт проблем сверхпластичности металлов, 450001 Уфа, Россия

^b Уфимский государственный авиационный технический университет, 450000 Уфа, Россия

^c Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

* e-mail: andrei.kistanov.ufa@gmail.com

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Арсенин – новый двумерный полупроводниковый материал из IV группы – привлек значительный научный интерес благодаря своим необычным свойствам. Обнаружено, что свойства арсенина – нового двумерного полупроводникового материала из IV группы – могут контролироваться различными инженерными методами, в частности, путем химической функционализации поверхности. Рассмотрено влияние функционализации поверхности арсенина атомами основных переходных металлов (Ag, Al, Co, Cr, Mg, Mn, Ti и V) на его электронные свойства. Обнаружено, что все рассматриваемые элементы проявляют сильный донорный характер по отношению к арсенину. Кроме того, показано, что спин-поляризация характерна для Co-, Cr-, Mn- и V-адсорбированного арсенина, в то время как Ag-, Al-, Mg- и Ti-адсорбированный арсенин не является спин-поляризованным. Предложены новые способы контроля электронных свойств арсенина, что полезно для его применения в наностройствах.

Ключевые слова: атомы переходных металлов, адсорбция арсенина, электронные свойства

DOI: 10.1134/S0044453719060153

В последние годы особое внимание уделяется исследованию различных двумерных материалов IV группы, таким как фосфорен и антимонен. Эти материалы успешно получены экспериментально [1–4], а также изучены теоретически [5–11]. Были обнаружены феноменальные свойства этих материалов, такие как высокая механическая прочность [12–14], необычайно высокая подвижность носителей зарядов [15], широкая запрещенная зона [16–18] и асимметричный перенос заряда [19].

В недавних исследованиях на основе теории функционала плотности был обнаружен новый материал из семейства двумерных материалов группы IV – арсенин [20–22]. Кроме того, многослойные наноленты арсенина толщиной 14 нм были синтезированы с помощью процесса плазменно-химического осаждения [23]. Арсенин обладает уникальными свойствами, такими как широкая запрещенная зона ~1.5 эВ [10, 21], высокая подвижность электронов и дырок [15], анизотропность электро- и теплопроводности [24]. Кроме того, с помощью различных методов воздействия возможно обеспечить прямой–непрямой переход запрещенной зоны арсенина [20, 25]. Таким образом, арсенин – перспективный мате-

риал [26, 27] для применения в различных датчиках, устройствах хранения энергии и солнечных элементах.

Известно, что функционализация поверхности двумерных материалов может значительно улучшить их свойства, в частности, увеличить плотность и подвижность носителей заряда и влиять на положение уровня Ферми многих двумерных материалов [28, 29]. Более того, было обнаружено, что адсорбция поверхности фосфорена [30] и антимонена [31] атомами металлов, такими как Li, Al, In и Ti, приводит к локальным изменениям их атомной и электронной структур. Таким образом, исследование взаимодействия арсенина с атомами переходных металлов представляет большой научный интерес.

В данной работе при помощи первопринципных расчетов исследованы электронные свойства и перенос заряда арсенина при его взаимодействии с атомами переходных металлов, такими как Ag, Al, Co, Cr, Mg, Mn, Ti и V. Полученные новые данные необходимы для успешного практического применения арсенина.

Таблица 1. Энергия адсорбции E_a , количество перенесенного заряда Δq , кратчайшее расстояние d от атома (донора) до поверхности арсенина и донорно-акцепторная характеристика атомарно адсорбированного арсенина

Атом	$D, \text{Å}$	$-E_a, \text{эВ}$	$\Delta q, e$
Ag	1.63	1.26	0.106
Al	1.73	1.87	0.689
Co	1.07	1.26	0.214
Cr	1.21	2.90	0.713
Mg	1.83	0.77	1.759
Mn	0	5.10	0.687
Ti	0	4.88	1.847
V	0.98	2.64	1.024

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты на основе теории функционала плотности проводили с использованием программного пакета VASP [32]. Для рассмотрения нековалентных химических взаимодействий между арсенином и адсорбированными атомами использовали функционал Becke88 [33]. Монослой арсенина состоял из $5 \times 5 \times 1$ элементарных ячеек (всего 50 атомов). Периодические граничные условия применяли в направлениях в плоскости, а вакуумное пространство 20 Å было задано в направлении, перпендикулярном плоскости материала. Оптимизировали энергии обрезания (450 эВ) для волновых функций и для плотности заряда. Сходимость расчетов контролировали параметром 10^{-6} эВ для полной энергии электронов, менее 10^{-3} эВ/Å — для сил на всех атомах. Обменно-корреляционные функционалы электронной энергии вычисляли при помощи градиентно-скорректированного функционала, а обменно-корреляционное взаимодействие задавали обобщенным градиентным приближением GGA [34]. Оптимизированные параметры решетки монослоя арсенина $a = b = 3.76 \text{ Å}$, что хорошо согласуется с недавними работами [20, 25]. Энергию адсорбции атома E_a на арсенине рассчитывали как $E_a = E_{As + \text{атом}} - E_{As} - E_{\text{атом}}$, где $E_{As + \text{атом}}$, E_{As} и $E_{\text{атом}}$ — энергии адсорбированного арсенина, изолированного арсенина и изолированного атома соответственно. Для оценки переноса заряда между поверхностью арсенина и адсорбированными атомами применяли анализ Бадера [35].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучено допирование поверхности арсенина путем адсорбции атомов переходных металлов доноров с малой электроотрицательностью [36, 37]. Рассмотрено несколько различных конфигу-

раций расположения адсорбированных атомов. Результаты по расчету энергии адсорбции E_a , переносу заряда Δq и измерению кратчайшего расстояния d от адсорбированного атома до поверхности арсенина для наиболее энергетически выгодной конфигурации представлены в табл. 1.

На рис. 1–7 (верхняя панель) показаны наиболее энергетически выгодные конфигурации арсенина, адсорбированного атомами Ag, Al, Co, Cr, Mg, Mn, Ti и V соответственно. Полученные результаты показывают, что происходит значительное искажение решетки арсенина вследствие его сильного взаимодействия со всеми рассматриваемыми атомами переходных металлов. Важно отметить, что наиболее сильное взаимодействие с поверхностью арсенина обнаружено для атомов Mn (рис. 5) и Ti (рис. 6). В результате адсорбции атомы этих металлов смещаются в базисную плоскость монослоя арсенина и его атомы. Кроме того, атомы Mn и Ti имеют наименьшую величину E_a , равную -5.10 и -4.88 эВ соответственно, что значительно меньше, чем E_a атомов Ag, Al, Co, Cr, Mg и V (см. табл. 1).

На рис. 1–7 (нижняя панель) показаны спинопляризованные локальные плотности состояний (ЛПС) арсенина, адсорбированного атомами Ag, Al, Co, Cr, Mg, Mn, Ti и V соответственно. Очевидно, что адсорбция арсенина атомами переходных металлов приводит к появлению примесных состояний в его запрещенной зоне. Кроме того, оба атома Ag (рис. 1a) и Al (рис. 1б) являются донорами для арсенина, так как уровень Ферми систем Ag–арсенин и Al–арсенин сдвигается вверх (в зону проводимости). Анализ Бадера также показывает перенос заряда от атомов Ag ($\Delta q = 0.106 e$ на атом) и Al ($0.689 e$ на атом) к поверхности арсенина.

ЛПС Co-легированного арсенина (рис. 2) имеют асимметрию вблизи уровня Ферми, что указывает на наличие спиновой поляризации. Имеются несколько спиновых пиков выше и ниже уровня Ферми ($0.26, -0.24, -0.79$ и -1.13 эВ). Однако, несмотря на то что верхние спиновые состояния имеют узкую запрещенную зону, нижние спиновые состояния имеют широкую запрещенную зону вблизи уровня Ферми. Анализ переноса заряда показывает, что атом Co является донором для арсенина ($\Delta q = 0.214 e$).

ЛПС для Cr-адсорбированного арсенина (рис. 3) показывает, что два спиновых пика появляются намного ниже уровня Ферми, а уровень Ферми при этом смещается вверх (в зону проводимости). Анализ Бадера обнаруживает донорную природу атома Cr адсорбированного на арсенине ($\Delta q = 0.713 e$).

В системе Mg–арсенин (рис. 4) спиновая поляризация отсутствует, так как нижние и верхние спин-каналы (при -0.24 эВ) симметричны. Ана-

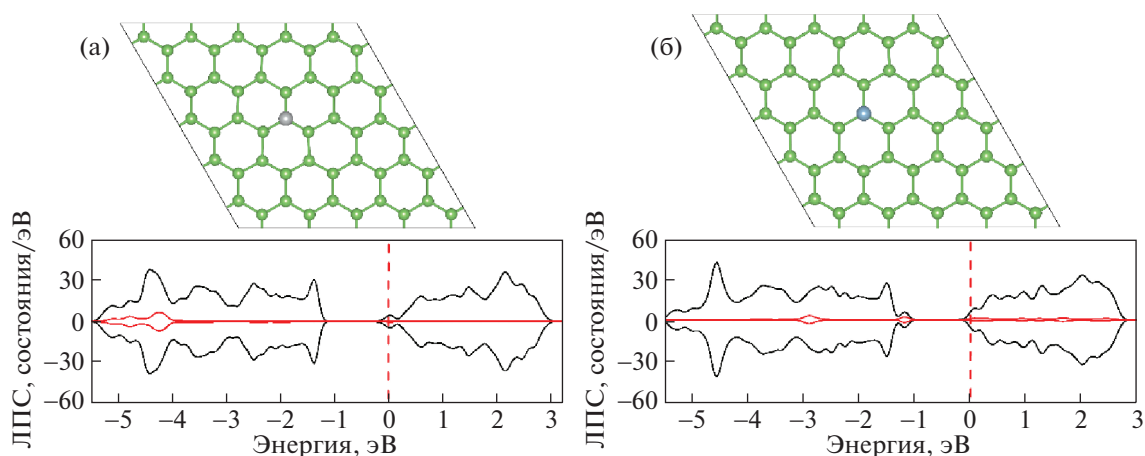


Рис. 1. Наиболее энергетически выгодная конфигурация (верхняя панель) и ЛПС (нижняя панель) арсенина, адсорбированного атомами Ag (а) и Al (б); пунктирная линия – уровень Ферми, средние линии – ЛПС адсорбата.

лиз Бадера показывает гигантский перенос заряда ($\Delta q = 1.759 e$), от атома Mg к поверхности арсенина, что может быть связано с низкой электроотрицательностью Mg по сравнению с таковой для As.

Магнитное расщепление выше уровня Ферми обнаружено в арсенине, адсорбированном атомом Mn (рис. 5). Следует отметить, что уровень Ферми сдвигается вниз и пересекает состояния, возникшие в результате появления дефекта, из-за большой локальной деформации при адсорбции атома Mn на поверхности арсенина. Анализ переноса заряда обнаруживает донорную природу атома Mn адсорбированного на арсенине ($\Delta q = 0.687 e$).

ЛПС, представленная на рис. 6, показывает, что система Ti–арсенин не является спин-поляризованной и имеет широкую запрещенную зону вблизи уровня Ферми, поскольку верхние и ниж-

ние спиновые состояния симметричны и совпадают с валентной зоной арсенина. Между Ti и арсенином существует сильная гибридизация, о которой свидетельствует сильное распределение энергетических состояний. Кроме того, анализ предсказывает гигантский перенос заряда ($1.847 e$) от атома Ti к поверхности арсенина.

ЛПС для V-адсорбированного арсенина (рис. 7) показывает, что большинство спиновых состояний пересекают уровень Ферми, а нижние спиновые состояния значительно смещены вверх (в зону проводимости). Следовательно, V-адсорбированный арсенин имеет 100%-ную спиновую поляризацию. Более того, анализ переноса заряда показывает, что V является эффективным донором для арсенина ($\Delta q = 1.024 e$).

Таким образом, на основе первопринципных расчетов изучено влияние функционализации

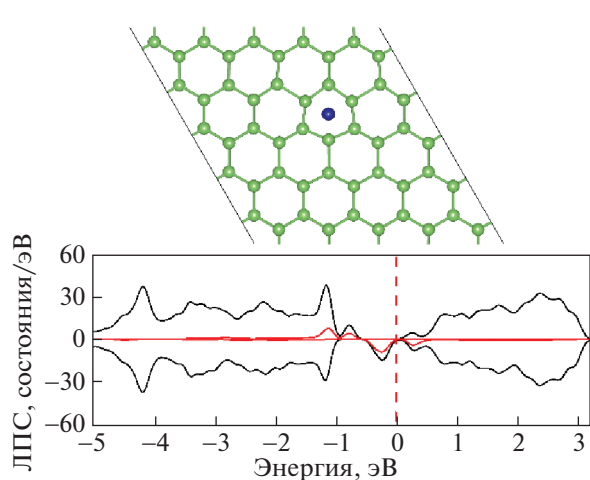


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для арсенина, адсорбированного атомом Co.

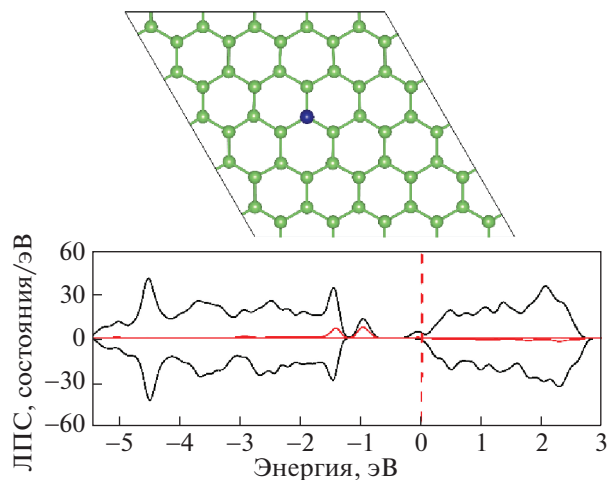


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для арсенина, адсорбированного атомом Sr.

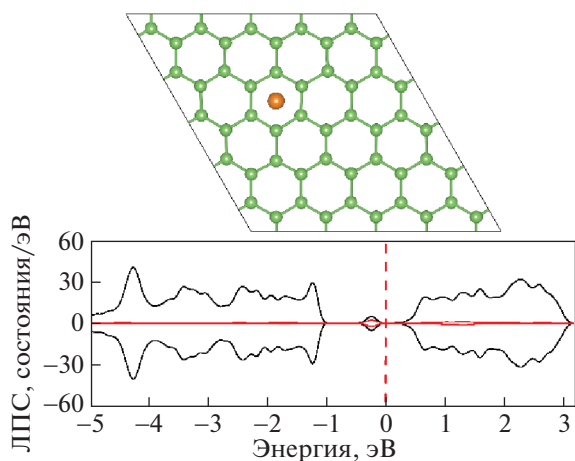


Рис. 4. То же, что на рис. 1, но для арсенина, адсорбированного атомом Mg.

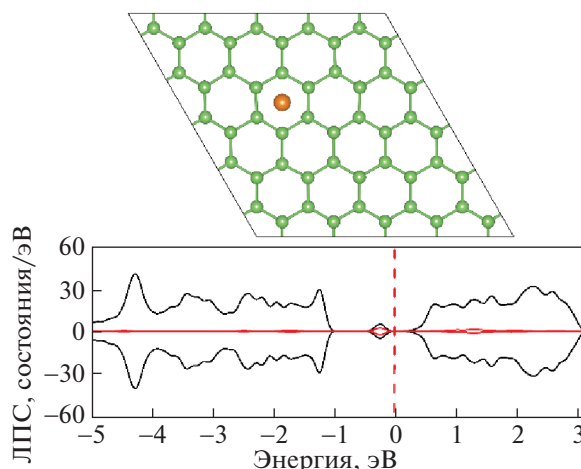


Рис. 5. То же, что на рис. 1, но для арсенина, адсорбированного атомом Mn.

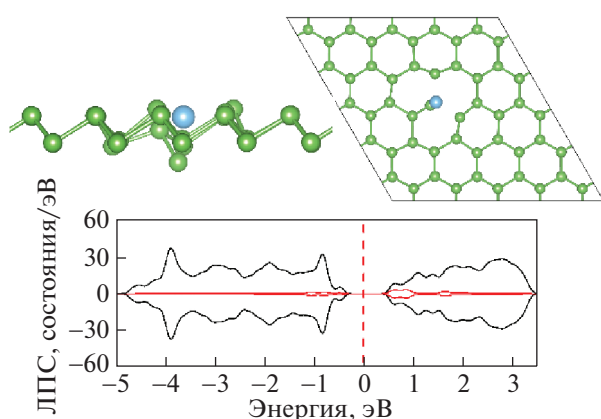


Рис. 6. То же, что на рис. 1, но для арсенина, адсорбированного атомом Ti.

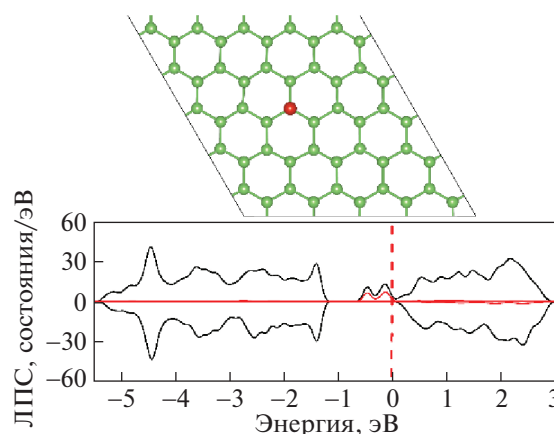


Рис. 7. То же, что на рис. 1, но для арсенина, адсорбированного атомом V.

поверхности арсенина атомами переходных металлов, таких как Ag, Al, Co, Cr, Mg, Mn, Ti и V, на его электронные свойства. Все исследованные элементы являются сильными донорами для арсенина. Возникновение спиновой поляризации обнаружено для арсенина, адсорбированного атомами Co, Cr, Mn и V, в то время как арсенин, адсорбированный атомами Ag, Al, Mg и Ti, не является спин-поляризованным.

Для А.А. Кистанова работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 17-02-00984, С.В. Дмитриев выражает благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду, грант 16-12-10175, Е.А. Корзникова благодарит Российский фонд фундаментальных исследований, проект № 18-32-20158.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasaei P., Kumar B., Foroozan T. et al. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 1887.
2. Castellanos-Gomez A., Vicarelli L., Prada E. et al. // *2D Mater.* 2014. V. 1. P. 025001.
3. Ares P., Aguilar-Galindo F., Rodríguez-San-Miguel D. et al. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 6332.
4. Ji J., Xiufeng S., Jizi L. et al. // *Nat. Commun.*: 2016. V. 7. P. 13352.
5. Zhang S., Yan Z., Li Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 3112.
6. Wang G., Pandey R., Karna S.P. // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2015. V. 7. P. 11490.
7. Zhu Z., Tománek D. // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 176802.
8. Kistanov A.A., Kripalani D., Cai Y. et al. // *J. Mat. Chem. C*: 2018. V. 6. P. 4308.
9. Kistanov A.A., Cai Y., Zhou K. et al. // *2D Mater.*: 2017. V. 4(1). P. 015010.

10. *Kistanov A.A., Cai Y., Zhou K. et al.* // J. Phys. Chem. C: 2016. V. 120(12). P. 6876.
11. *Kripalani D.R., Kistanov A.A., Cai Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 085410.
12. *Jiang J.W., Park H.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 385304.
13. *Yang G., Ma T., Peng X.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. P. 241904.
14. *Kistanov A.A., Cai Y., Zhou K. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6876.
15. *Zhao J., Liu C., Guo W., Ma J.* // Nanoscale: 2017. V. 9. P. 7006.
16. *Guan J., Zhu Z., Tománek D.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 046804.
17. *Rodin A.S., Carvalho A., Castro Neto A.H.* // Phys. Rev. B: 2014. V. 90. P. 075429.
18. *Ares P., Palacios J.J., Abellán G. et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1703771.
19. *Cai Y., Ke Q., Zhang G. et al.* // Adv. Funct. Mater.: 2015. V. 25. P. 2230.
20. *Kamal C., Ezawa M.* // Phys. Rev. B: 2015. V. 91. P. 085423.
21. *Kou L., Ma Y., Tan X. et al.* // J. Phys. Chem. C: 2015. V. 119. P. 6918.
22. *Zhu Z., Guan J., Tománek D.* // Phys. Rev. B: 2015. V. 91. P. 161404.
23. *Tsai H.S., Wang S.W., Hsiao C.H. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 425.
24. *Wang C., Xia Q., Nie Y. et al.* // AIP Advances. 2016. V. 6. P. 035204.
25. *Kecik D., Durgun E., Ciraci S.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 205409.
26. *Wang Y.J., Zhou K.G., Yu G., Zhong X., Zhang H.L. et al.* // Sci Rep.: 2016. V. 6. P. 24981.
27. *Wang Y., Ye M., Wen M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 29273.
28. *Chen Z., Darancet P., Wang L. et al.* // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 2943.
29. *Xiao J., Long M., Li X. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 405302.
30. *Srivastava P., Hembram K.P.S.S., Mizuseki H. et al.* // J. Phys. Chem. C: 2015. V. 119. P. 6530.
31. *Aktürk O.Ü., Aktürk E., Ciraci S.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 035450.
32. *Kresse G., Furthmuller, J.* // Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys. 1996. V. 54. P. 11169.
33. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. P. 3098.
34. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
35. *Bader R.F.W.* // Atoms in Molecules – A Quantum Theory. New York: Oxford University Press, 1990.
36. *Liu M.Y., Chen Q.Y., Huang Y. et al.* // Nanotechnology: 2018. V. 29. P. 095203.
37. *Sun M., Wang S., Du Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 389. P. 594.