УДК 544, 541

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $ZnVN_2$: ОТ ОБЪЕМНОГО МАТЕРИАЛА ДО МОНОСЛОЯ

Устюжанина С.В., Кистанов А.А.

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

Аннотация: с помощью первопринципных расчетов исследовано семейство материалов на основе $ZnVN_2$. Стабильность исследованных материалов оценена на основе результатов вычислений фононных спектров и *ab initio* молекулярно-динамического моделирования. Проведена оценка оптоэлектронных и транспортных свойств исследованного семейства материалов $ZnVN_2$. Показано, что объемный и монослойный $ZnVN_2$ являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной. Объемный $ZnVN_2$ демонстрирует коэффициент поглощения ~$1{,}2\times10^6$ см$^{-1}$ в среднеультрафиолетовом диапазоне, а монослой $ZnVN_2$ имеет самый высокий коэффициент поглощения 13,02% в среднеультрафиолетовом диапазоне. Кроме того, установлено, что тип подложки значительно влияет на структурную стабильность монослоя $ZnVN_2$ и его электронные свойства за счет формирования структурных дефектов на границе раздела.

Ключевые слова: теория функционала плотности, двумерный материал, прогнозирование свойств материалов, тройной нитрид, электронные свойства.

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых двумерных материалов с желаемыми свойствами обычно осуществляется с помощью высокопроизводительного компьютерного скрининга [1]. Этот подход, как правило, использует существующие базы данных в качестве отправной точки для разработки рабочего процесса, позволяющего быстро прогнозировать их свойства и находить перспективных кандидатов для конкретных применений. С другой стороны, расчеты из первых принципов продолжают играть ключевую роль в открытии гипотетических двумерных материалов, позволяя прогнозировать их стабильность, обеспечивая их всестороннюю характеристику и предлагая потенциальные области применения. В частности, теоретически были обнаружены стабильные двумерные модификации нескольких тройных нитридов на основе цинка. Эти соединения демонстрируют высокую стабильность в окружающей среде [2], умеренную ширину запрещенной зоны и высокую подвижность носителей заряда, которая может превышать подвижность их объемных аналогов [3].

В данном исследовании, следуя недавнему предсказанию и синтезу тонких пленок $ZnVN_2$ [4], объемные монослойные формы $ZnVN_2$ были исследованы с использованием первопринципных расчетов. Термодинамическая стабильность исследуемых соединений оценивалась с помощью фононных спектров и расчетов методом *ab initio* молекулярной динамики (AIMD). Также была проведена тщательная характеризация исследуемых соединений, включая определение их оптоэлектронных и транспортных свойств.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1а показана кристаллическая структура $ZnVN_2$, в виде орторомбического кристалла с параметрами решетки a = 5,25 Å, b = 5,57 Å и c = 6,42 Å. Рассчитанная функция локализации электронов (ФЛЭ) для объемного $ZnVN_2$ (рисунок 1а) показывает сферические области высокой электронной плотности вокруг атомов N, что характерно для ионной связи, где N действует как анион после получения электронов и образования стабильного сферического электронного облака вокруг ядра. Высокая стабильность объемного $ZnVN_2$ также подтверждается его низкой энергией образования -2,22 эВ/атом.

Рассчитанная энергетическая зонная диаграмма объемного $ZnVN_2$, полученная с использованием функционала GGA+U, показана на рисунке 1б. Установлено, что объемный $ZnVN_2$ является полупроводником p-типа с непрямой запрещенной зоной 0,98 эВ (GGA+U). Минимум валентной зоны расположен вблизи точки Г, а максимум зоны проводимости расположен в точке Г. Рассчитанная наименьшая эффективная масса дырки для объемного $ZnVN_2$ составляет $1{,}18m_0$ (вдоль направления Г-Y), а наименьшая эффективная масса электрона – $0{,}24m_0$ (вдоль направления Г-Y).

Рассчитанный коэффициент поглощения α как функция энергии фотона для объемного $ZnVN_2$ показан на рисунке 1в. Объемный $ZnVN_2$ поглощает свет в видимом и инфракрасном диапазонах. Наибольшее значение коэффициента поглощения, составляющее ~$1{,}2\times10^6$ см$^{-1}$ (энергия фотона 6,24 эВ), обнаружено в среднеультрафиолетовой области спектра.

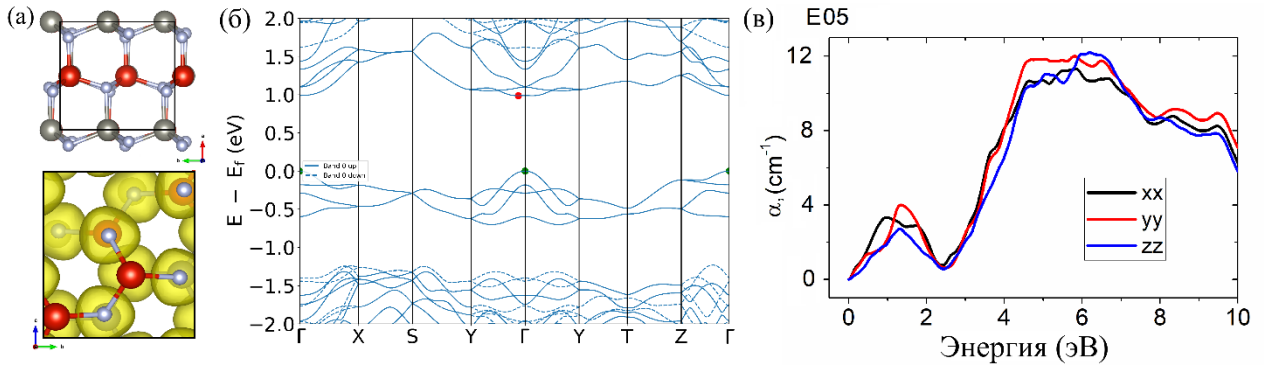


Рисунок 1. Структура элементарной ячейки с интегрированным графиком ФЛЭ (значение изоповерхности равно 0,4) (а), энергетическая зонная диаграмма GGA+U (б) и коэффициент поглощения α как функция энергии фотона (в) объемного $ZnVN_2$

Далее была рассмотрена возможность существования $ZnVN_2$ в форме монослоя. Элементарная ячейка монослоя $ZnVN_2$ (рисунок 2а) была создана на основе объемного $ZnVN_2$. Монослой $ZnVN_2$ стабилизируется в орторомбической решетке с параметрами решетки a = 5,62 Å и b = 6,53 Å. Функция распределения электронной плотности для монослоя $ZnVN_2$ (рисунок 2а) показывает сферические области высокой электронной плотности вокруг атомов N. Подобно объемному $ZnVN_2$, монослой $ZnVN_2$ имеет ионную связь. Кроме того, вокруг атомов V имеются области, которые не полностью локализованы в стандартных ковалентных доменах, что указывает на локализацию электронной плотности на атоме V, которая не полностью распределена между соседними атомами, и указывает на наличие ненасыщенных, потенциально реактивных участков. Энергия образования монослоя $ZnVN_2$ (-2,04 эВ/атом) ниже, чем у объемного $ZnVN_2$, но все же указывает на высокую термодинамическую стабильность монослоя $ZnVN_2$.

Для определения динамической стабильности монослоя $ZnVN_2$ был рассчитан его фононный спектр. Согласно рисунку 2б, все фононные ветви демонстрируют положительные частоты вдоль высокосимметричного пути зоны Бриллюэна, что указывает на отсутствие спонтанного распада материала. Термическая стабильность монослоя $ZnVN_2$ подтверждена с помощью моделирования AIMD. Показано, что структура сохраняет целостность после 4 пс при температуре 300 К, что свидетельствует о ее термической стабильности.

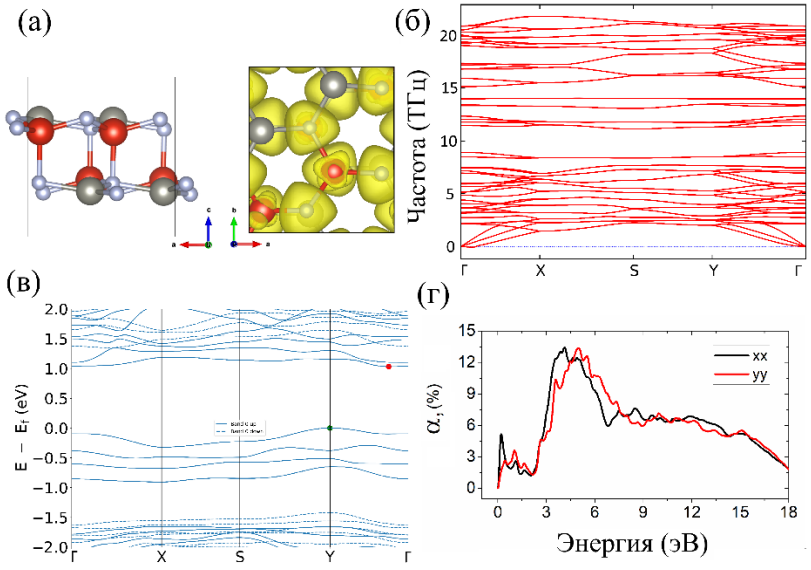


Рисунок 2. Структура элементарной ячейки с интегрированным графиком ФЭЛ (значение изоповерхности равно 0,4) (а), фононный спектр (б), зонная структура GGA+U (в) и коэффициент поглощения α как функция энергии фотона (г) монослоя $ZnVN_2$

На рисунке 2в представлена энергетическая зонная диаграмма монослоя $ZnVN_2$, рассчитанная методом GGA+U. Установлено, что монослой $ZnVN_2$ является полупроводником p-типа с непрямой запрещенной зоной 1,03 эВ. Минимум валентной зоны находится вблизи точки Γ, а максимум зоны проводимости смещается от точки Γ к точке Y. Рассчитанная наименьшая эффективная масса дырки

для монослоя $ZnVN_2$ составляет 2,59m_0 (вдоль направления Г-Y), а наименьшая эффективная масса электрона – 1,39m_0 (вдоль направления Г-Y). Эффективная масса дырки в монослое $ZnVN_2$ примерно в 10 раз выше, чем в объемном $ZnVN_2$, что соответствует менее изогнутой валентной зоне монослоя $ZnVN_2$ по сравнению с объемным $ZnVN_2$. Эффективная масса электрона в объёмном $ZnVN_2$ немного выше, чем в монослое $ZnVN_2$, что может быть связано с преобладанием V-*d* орбиталей вблизи зоны проводимости и несколько меньшей плотностью состояний в зоне проводимости. Рассчитанный коэффициент поглощения α как функция энергии фотона для объемного $ZnVN_2$ показан на рисунке 2г. Монослой $ZnVN_2$ поглощает свет в видимой и инфракрасной областях. Максимальное значение поглощения 13,02% для монослоя $ZnVN_2$ обнаружено в среднеультрафиолетовой области в диапазоне от 4,13 до 6,20 эВ для фотонов с энергией 4,92 эВ.

Также были рассмотрены две наиболее распространенные подложки – Si и Al_2O_3. Параметры решетки оптимизированного монослоя $ZnVN_2$ на подложке Si составляют *a* = 10,69 Å и *b* = 11,87 Å. Эта структура была создана путем разрезания объемного $ZnVN_2$ вдоль поверхности (100) и создания суперъячейки монослоя 2×2. Из-за фиксированных границ вдоль плоскостных направлений во время оптимизации структуры деформация в решетке Si после оптимизации составляет 0%, в то время как монослой $ZnVN_2$ подвергается сжимающей деформации, равной ~4% и ~7% вдоль направлений *x* и *y*, соответственно. Параметры решетки оптимизированного монослоя $ZnVN_2$ на подложке Al_2O_3 составляют *a* = 16,68 Å и *b* = 19,36 Å. Эта структура была создана путем разрезания объемного $ZnVN_2$ вдоль поверхности (100) и создания суперъячейки монослоя 3×3. Благодаря фиксированным границам вдоль плоскостных направлений во время оптимизации структуры, деформация в решетке Al_2O_3 после оптимизации составляет 0%, в то время как монослой $ZnVN_2$ подвергается сжимающей деформации, равной ~0,2 % и ~0,5 % вдоль направлений *x* и *y*, соответственно.

На рисунке 3 показана атомная структура и ФЭЛ для монослоя $ZnVN_2$ на подложках из Si и Al_2O_3. Согласно рисунку 3а, атомы Zn в монослое $ZnVN_2$ смещены относительно своих идеальных атомных положений из-за несоответствия решеток в случае подложки из Si, в то время как монослой сохраняет структурную целостность. Сферическая форма ФЭЛ вокруг атомов N указывает на ионную связь внутри монослоя, как и в случае объемного материала (рисунок 1а). Диаграмма ФЭЛ также показывает образование связей между атомами Si подложки и атомами V и Zn монослоя, что указывает на прочную связь между подложкой и монослоем. С другой стороны, идеальное соответствие решеток монослоя $ZnVN_2$ и подложки Al_2O_3 приводит к более высокой структурной целостности монослоя, как показано на рисунке 3б. Сферическая форма ФЭЛ вокруг атомов N монослоя и атомов O подложки указывает на ионную связь внутри монослоя, как и в случае объемного материала (рисунок 1а), и ионно-ковалентную связь между монослоем и подложкой.

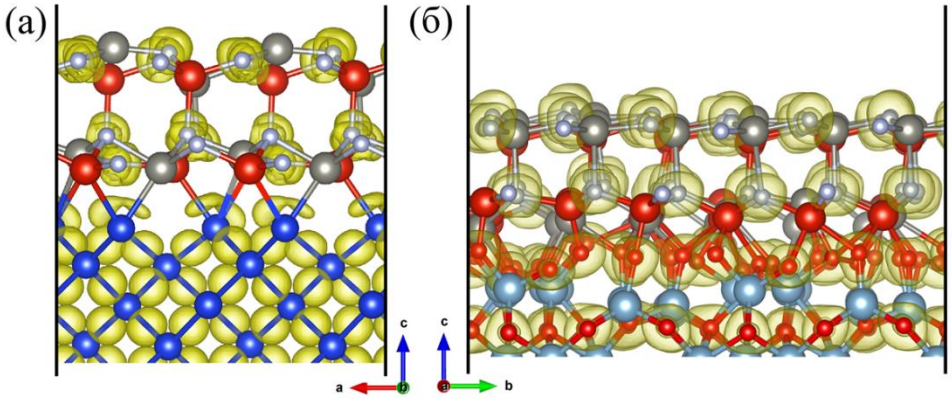


Рисунок 3. Атомная структура и ФЭЛ для монослоя $ZnVN_2$ на подложках Si (а) и Al_2O_3 (б). Значение изоповерхности составляет 0,85 в (а) и 0,75 в (б)

Было установлено, что зона проводимости монослоя $ZnVN_2$ смещена в синюю область спектра и пересекает уровень Ферми при наличии подложки Si. Это объясняется образованием связей V-Si на границе раздела между монослоем и подложкой. В случае подложки Al_2O_3 наблюдается незначительное смещение валентной зоны и появление дополнительных пиков вблизи зоны проводимости, связанных с состояниями N-*p*. Это может быть связано с наличием дефектов, связанных с N, на границе раздела между монослоем и подложкой. Эти дефекты образуются в результате сильного взаимодействия между атомами O подложки и атомами V монослоя, что приводит к образованию непассивированных азотных связей. Функция электронной локализации на рисунке 4 подтверждает, что на границе раздела присутствуют два типа дефектов, связанных с N.

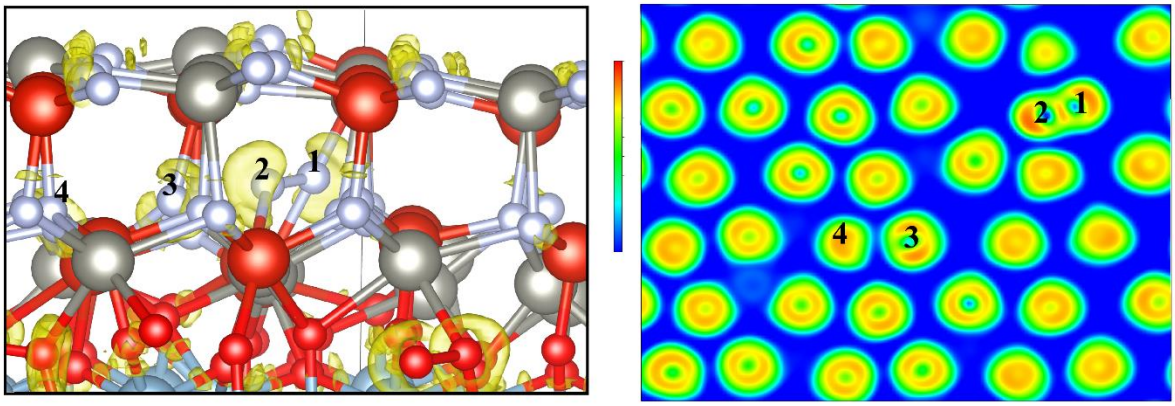


Рисунок 4. Изображение ФЭЛ для связи N–N в монослое $ZnVN_2$ на подложке Al_2O_3. Значение изоповерхности составляет 0,75

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическая стабильность объемного и монослоя $ZnVN_2$ была подтверждена с помощью расчета фононного спектра и моделирования AIMD при 300 К. Было проведено исследование оптоэлектронных и транспортных свойств структур $ZnVN_2$. Также показано, что семейство структур $ZnVN_2$ обладает сравнительно высокой способностью к поглощению света. Кроме того, продемонстрировано, что осаждение монослоя $ZnVN_2$ на подложках может приводить к образованию структурных дефектов на границе раздела из-за несоответствия решеток (подложка из Si) или сильных межслоевых взаимодействий (подложка из Al_2O_3), что влияет на электронные свойства монослоя $ZnVN_2$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00744, https://rscf.ru/project/25-23-00744.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Materials Informatics Framework for Accelerated Discovery of High-Refractive-Index 2D Materials / L. A. Klimova [et al.] // ACS Nano. 2026. Vol. 20, No 3. P. 2623–2632. https://doi.org/10.1021/acsnano.5c10644.

[2] Atomic Insights into the Interaction of N_2, CO_2, NH_3, NO, and NO_2 Gas Molecules with $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ Ternary Nitride Monolayers / A.A. Kistanov // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26, No 18. P. 13719–13730. https://doi.org/10.1039/D4CP01225A.

[3] Carrier Transport in Bulk and Two-Dimensional $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ Ternary Nitrides / I. V. Kosarev, A. A. Kistanov // Nanoscale. 2024. Vol. 16 No 20. P. 10030–10037. https://doi.org/10.1039/D4NR01292E.

[4] Synthesis and Characterization of the Ternary Nitride Semiconductor Zn_2VN_3: Theoretical Prediction, Combinatorial Screening, and Epitaxial Stabilization / S. Zhuk[et al.] // Chem. Mater. 2021. Vol. 33, No 23. P. 9306–9316. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03025.

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF $ZnVN_2$: FROM BULK TO MONOLAYER

S. Ustiuzhanina, A. Kistanov

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

Abstract: a family of $ZnVN_2$-based materials was studied using first-principles calculations. The stability of the studied materials was assessed based on the results of phonon spectral calculations and *ab initio* molecular dynamics modeling. The optoelectronic and transport properties of the studied $ZnVN_2$ family of materials were evaluated. It was shown that bulk and monolayer $ZnVN_2$ are indirect bandgap semiconductors. Bulk $ZnVN_2$ exhibits an absorption coefficient of ~1.2×10^6 cm^{-1} in the mid-ultraviolet range, while the $ZnVN_2$ monolayer has the highest absorption coefficient of 13.02% in the mid-ultraviolet range. Furthermore, it was found that the substrate type significantly affects the structural stability of the $ZnVN_2$ monolayer and its electronic properties due to the formation of structural defects at the interface.

Keywords: DFT, *ab initio*, 2D material, material prediction, ternary nitride, electronic properties.