

**DFT РАСЧЕТЫ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ФАЗ В СИСТЕМЕ RE-SE-CL****Смотровая Д.М. (ВЦ ДВО РАН), д.ф.-м.н.,
проф. А.С. Федоров (ФИЦ КНЦ СО РАН)****Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
в.н.с. Чибисов А.Н. (ВЦ ДВО РАН)**

Введение. Наноматериалы играют ключевую роль в создании новых поколений устройств с уникальными свойствами и функциональными возможностями. Проектирование двумерных (2D) материалов открывает путь к получению новых материалов с перспективными характеристиками для нанoeлектроники. Эти материалы отличаются уникальными свойствами, такими как высокая анизотропия, механическая прочность, электронными и оптическими характеристиками

В работе исследуется объемная и двухмерная структура $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ [1], так же монослой и два слоя ReSeCl . Структура $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ обладает высокой скоростью транспортировки зарядов, что позволит увеличить скорость работы компьютеров. Переход данного материала в двумерное состояние и изменение его химического состава позволит получить еще более интересных свойств с возможностью создания и проектирования современных и перспективных нанoeлектронных материалов на его основе. Поэтому цель нашего исследования состояла в теоретическом исследовании и детальном понимании различий атомно-электронных свойств объемного и двумерного состояний для $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ и монослоя ReSeCl .

Основная часть. Расчеты атомных структур и электронных свойств проводились с помощью пакета VASP [2]. Использовалось обобщенное градиентное приближение в форме GGA-PBE [3] в псевдопотенциалах PAW [4]. Расчеты проводились с учетом спин-орбитальной связи. Для учета межслоевого взаимодействия использовались поправки Ван-дер-Ваальса на основе полуэмпирического метода Гримме DFT-D3 [5]. Поиск структур для монослоя и двухслойной структуры с атомами Re, Se, Cl производился с помощью метода прогнозирования структур CALYPSO [6], который основан на роевом интеллекте. Далее релаксация полученной структуры производилась при разных наборах k-точек, найденных с использованием гамма схемы.

В работе производилась полная структурная релаксация ячейки $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ с сохранением ее симметрии и изменением координат атомов, теоретические расчеты дают следующие значения для параметров ячейки $a = 6.559 \text{ \AA}$, $b = 6.6031 \text{ \AA}$ и $c = 8.711 \text{ \AA}$, и углов равных $\alpha = 76.478^\circ$, $\beta = 69.883^\circ$ и $\gamma = 86.532^\circ$. 2D слой $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ после атомной релаксации с сохранением симметрии и смещением атомов, параметры ячейки стали следующими: $a = 6.580 \text{ \AA}$, $b = 6.607 \text{ \AA}$, углы $\alpha = 89.650^\circ$, $\beta = 89.787^\circ$ и $\gamma = 86.072^\circ$. Анализ электронной структуры показал, что ширина запрещенной зоны для объемного материала $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ составляет 1.11 эВ, а для 2D структуры она увеличивается до 1.34 эВ. Оба материала являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной [7,8]. Анализ Бейдера [9] указывает на перенос заряда с атомов Re на атомы селена и хлора при образовании объемного и 2D материалов.

Далее необходимо было понять, как изменяются электронные свойства различных фаз в системе Re-Se-Cl в виде двухмерных структур. Входные файлы критериев CALYPSO для нахождения структур включали в себя следующее: соотношение атомов Re, Se, Cl – 1:1:1, в предположении, что атомы в структуре должны быть выложены в один слой. Первая структура, которая была найдена, является самой стабильной и имеет наибольшую внутреннюю энергию до релаксации. Полученная структура, как и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, является триклинной пространственной группой P-1. Параметры ячейки после релаксации $a = 3.077 \text{ \AA}$, $b = 16.950 \text{ \AA}$ и $c = 7.117 \text{ \AA}$, и углов равных $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 100.240^\circ$ и $\gamma =$

90 °. Зонная структура данного слоя имеет металлический характер, ширина запрещенной зоны отсутствует.

Затем для изучения различных фаз в системе Re–Se–Cl с двумя слоями, были изменены входные файлы критериев: соотношение атомов Re, Se, Cl – 3:4:1 и предположение, что атомы должны быть в 2 слоя. Полученная структура так же является триклинной пространственной группой P-1. После релаксации параметры ячейки получились $a = 5.262 \text{ \AA}$, $b = 18.960 \text{ \AA}$ и $c = 21.744 \text{ \AA}$, углы $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90^\circ$ и $\gamma = 90^\circ$. Полученная структура является полупроводником с непрямой запрещенной зоной равной 0.016 эВ.

Выводы. В работе были проведены квантово-механические расчеты атомной и электронной структуры для объемного и двухмерного состояний в системе Re-Se-Cl. Расчеты показывают, что у слоя $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ ширина запрещенной зоны увеличивается по сравнению с объемным материалом и двухмерная структура также остается полупроводником с непрямой шириной запрещенной зоны. При образовании объемного и 2D материалов $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ происходит перенос заряда с атомов Re на атомы селена и хлора. В отличие от фазы $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, монослой ReSeCl не является полупроводником, и его зонная структура имеет металлический характер. В тоже время он является антиферромагнетиком, и наибольшая намагниченность наблюдается на атомах рения. Двухслойный $\text{Re}_3\text{Se}_4\text{Cl}$ является полупроводником, как и фаза $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, и имеет непрямую запрещенную зону.

Список используемых источников

1. Leduc L., Perrin A., Sergent M. Structure du dichlorure et octaseleniure d'hexarhenium, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: compose bidimensionnel à clusters octaedriques Re_6 // Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. – 1983. – vol. 39. – P. 1503–1506.
2. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. – 1996. – vol. 6. – № 1. – P. 15–50.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. – 1996. – vol. 77. – № 18. – P. 3865.
4. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. – 1994. – vol. 50. – № 24. – P. 17953.
5. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – vol. 32. – № 7. – P. 1456–1465.
6. Yanchao W., Jian L., Li Z., Yanming M. CALYPSO: A method for crystal structure prediction // Computer Physics Communications. – 2012. – vol. 12 - № 10. – P. 2063–2070.
7. Chibisov A.N., Smotrova D.M., Chibisova M.A., Fedorov A.S. Atomic and electronic properties of 2D Chevrel phases: A case study of the superatomic two-dimensional semiconductor $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ // Modern Electronic Materials. – 2024. – vol. 10. – № 3. – P. 153–157.
8. Чибисов А.Н., Смотров Д.М., Сривастава А. Квантово-механическое моделирование атомной и электронной структуры фаз $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ // VI Международная конференция Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов – 2024. – С. 42–45.
9. Sanville E., Kenny S.D., Smith R., Henkelman G. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation // Journal of Computational Chemistry. – 2007. – vol. 28. – № 5. – P. 899–908.

Автор _____ Смотров Д.М.

Научный руководитель _____ Чибисов А.Н.