

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Лэй Сюе

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ  
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ZnO,  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, InSe и  
ОДНОСЛОЙНОГО БОРА НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института и в научно-исследовательской лаборатории «Физика функциональных материалов углеродной микро- и оптоэлектроники» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент,  
**Зацепин Анатолий Федорович**

**Официальные оппоненты: Галахов Вадим Ростиславович**

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии;

**Кащенко Михаил Петрович,**

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой общей физики Социально-экономического института;

**Кислов Алексей Николаевич,**

доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой строительной механики Института фундаментального образования.

Защита состоится «26» февраля 2021 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=1845>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Низкоразмерные материалы (двумерные, одномерные и ноль-мерные системы) находятся на пике исследований в области материаловедения, физики и химии. Материалы данного типа представляют интерес для различных отраслей науки и техники, включая энергетику (элементы питания), химическую технологию (катализ) и медицину (доставка лекарств). [1, 2] Физические свойства низкоразмерных систем являются одним из ключевых факторов, определяющих основные принципы работы фотохимических устройств. Одной из главных особенностей низкоразмерных систем является существенный вклад поверхности во все свойства материала. Электрические, оптические и магнитные свойства объемных материалов можно рассматривать при помощи модели бесконечной периодической системы, пренебрегая вкладом поверхности и окружения. В низкоразмерных системах необходим учёт вклада от поверхности и влияния легирования приповерхностных областей, формы и дефектов поверхности, а также изменений структуры поверхности после модификации и вклада от адсорбции молекул на поверхности. Для изучения этих эффектов рассмотрены наиболее яркие представители различных классов низкоразмерных материалов: ZnO,  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, InSe и борофен.

Оксид цинка обычно формирует наночастицы большого размера со структурой, идентичной массиву, и малым вкладом поверхности в физические свойства. Нитрид углерода образует наночастицы с атомной структурой, близкой к массиву, но с большим вкладом от поверхности из-за малого размера наночастиц. Селенид индия представляет собой систему из слоёв, соединённых слабыми нековалентными связями, которые легко отслаиваются, формируя однослойную мембрану. Борофен (двумерный кристалл бора) является проводником и характеризуется различными аллотропными модификациями с атомной структурой, отличной от объемных кристаллов бора. Такой выбор объектов исследования позволяет систематически изучить взаимосвязь физических и химических свойств наноматериалов на примере самых распространённых морфологических типов низкоразмерных систем.

В настоящей работе акцент сделан на изучении фотоактивности исследуемых материалов в зависимости от вклада поверхностных свойств. Существуют два основных способа повышения эффективности работы фотоактивных материалов. Первый способ - это легирование, второй - химическая модификация поверхности. Оба подхода были изучены в ходе выполненной работы. Для изучения влияния легирования на оптические свойства низкоразмерных систем в качестве объекта выбран оксид цинка [3], который рассматривается как перспективный материал для фотоэлектроники и фотохимии [4, 5]. В качестве допанта для ZnO выбран бериллий, который в отличие от примесей переходных металлов не склонен к кластеризации в матрице оксида цинка [6].

В наносистемах не всегда удается провести четкую границу между легированием и модификацией поверхности вследствие низкой размерности и большого вклада поверхностных состояний в электронную структуру. В этой связи большая часть работы посвящена данной конкретной проблеме. Для изучения влияния формирования поверхности, ее химической модификации и фотоактивных дефектов выбрана одна из фаз нитрида углерода ( $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). В отличие от слоистых материалов типа селенида индия (InSe) и материалов с химически нейтральной поверхностью, таких как ZnO, поверхность  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> содержит химически-активные центры. Выполнено моделирование влияния химически-активных

центров на оптические свойства нитрида углерода до и после модификации поверхности атомами водорода, кислорода и фтора.

Модификация оптических свойств материалов может быть реализована за счет механического искажения структуры кристаллической решетки матрицы. Одним из самых известных примеров реализации этого эффекта является механолюминесценция. В низкоразмерных системах такое механическое воздействие зачастую является неизбежным вследствие искажений двумерных мембран под влиянием температуры или подложки. Для изучения этого эффекта выбран один из самых перспективных материалов для нанoeлектроники и фотохимии - селенид индия (InSe). Этот материал сочетает в себе высокую подвижность носителей заряда, подходящие оптические свойства и гибкость одиночных слоёв. В работе сделан акцент на анализе влияния искажений однослойной мембраны в формировании адсорбционных характеристик молекул и оптических свойств материала. На примере селенида индия было исследовано ещё одно уникальное для наносистем явление – молекулярный допинг, реализуемый посредством обмена зарядов между поверхностью и молекулой(ами) на ней.

Ещё одним физическим свойством низкоразмерных материалов, которое исследуется в работе, является так называемый d0-магнетизм. Многие наноматериалы, не содержащие ионов переходных металлов демонстрируют парамагнетизм, а зачастую и ферромагнетизм. Как показано в ряде работ, посвящённых данной проблеме, такой магнетизм является нестабильным с химической точки зрения. Поиск материалов с d0-магнетизмом, стабильным к химическим воздействиям, представляет важную задачу не только с прикладной, но и с научной точки зрения. В результате исследований, проведённых в ходе работы, были показаны различные варианты реализации химически стабильного d0-магнетизма на модифицированной поверхности нитрида углерода, в окисленных мембранах бора и в нековалентно-модифицированном селениде индия.

Таким образом, диссертационная работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы отсутствия систематических знаний о взаимосвязи электронной структуры, оптических и магнитных свойств низкоразмерных материалов с особенностями атомной структуры поверхности и её химической стабильности.

### **Степень разработанности темы исследования**

Благодаря развитию вычислительных возможностей и сложных компьютерных программ первопринципное моделирование обеспечивает информативное прогнозирование свойств низкоразмерных систем с высокой точностью и воспроизводимостью. Компьютерное моделирование наноматериалов позволяет количественно установить корреляцию между микроструктурой материала и его макроскопическими свойствами. Улучшение функциональных характеристик наноматериалов для конкретных практических применений требует оптимизацию структуры и свойств низкоразмерных систем путем моделирования в наномасштабах с обязательным учетом вклада поверхностных состояний. Для задач моделирования структуры и свойств наноматериалов большое распространение получил программный пакет Materials Studio. В последнее время некоторые исследователи дополнительно задействуют графический процессор (GPU) для ускорения расчетов [7]. На основе теоретического моделирования разрабатываются конкретные технологические рекомендации по синтезу материалов с заданными свойствами [8].

Моделирование спектра электронных и фононных состояний карбонитрида позволяет получить важную информацию об электронных и оптических свойствах и сосредоточиться на более конкретной области практического применения  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: фотокатализаторы, электроды топливных элементов, светоизлучающие системы, химические датчики и др. [9, 10]. Двумерные материалы-аналоги графена формируют новую область современного материаловедения. Борофен – один из представителей нового класса материалов данного типа, перспективный для солнечной энергетики, сенсорики и спинтроники. [11, 12] Одной из ключевых проблем, ограничивающей его успешное применение, является нестабильность в условиях окружающей среды и высокая химическая активность поверхности. Селенид индия, рассматриваемый как один из представителей двумерных материалов, также подвержен существенному изменению физико-химических свойств при взаимодействии с окружающей средой. [13, 14] Двумерные материалы имеют большую площадь поверхности, что способствует большому количеству реакционноспособных участков, обеспечивающих эффективную адсорбцию молекул газа в каталитических технологиях [15].

### **Цель и задачи работы**

Цель диссертационной работы – комплексное исследование атомной структуры новых материалов для оптики, электроники и фотоэлектроники на основе оксидных и низкоразмерных систем и установление систематической взаимосвязи между морфологией материала, его химической стабильностью и модификацией поверхности различными способами (легирование, создание дефектов, окисление поверхности и т.п.). Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Получение информации о связи атомной структуры и оптических свойств оксида цинка, легированного бериллием (Zn<sub>1-x</sub>Be<sub>x</sub>O) для различных концентраций допанта.
2. Моделирование атомной структуры нитрида углерода ( $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) для системы с нанокластерами и поверхностными собственными дефектами. Изучение химической стабильности поверхности и выявление механизмов влияния дефектов и их химической пассивации на оптические свойства матрицы.
3. Систематическое исследование пошагового процесса окисления аллотропов двумерного однослойного бора. Анализ химической стабильности и исследование электронной структуры плёнок В<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.
4. Исследование влияния искажений кристаллической решётки однослойной мембраны селенида индия (InSe) на оптические свойства и адсорбционные характеристики молекул на её поверхности. Установление связи между адсорбционными свойствами и гибкостью однослойного InSe.
5. Исследование формирования химически стабильных магнитных центров с участием окисленных дефектов на поверхностях  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и В<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

### **Научная новизна:**

1. Впервые установлено влияние пошагового увеличения содержания бериллия в оксиде цинка на формирование его электронной структуры и оптических свойств.
2. Впервые выполнено моделирование атомной структуры поверхности  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и поверхностных дефектов, а также атомной структуры нанокластеров этого соединения. Выявлено влияние разупорядочения в атомной структуре  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на формирование оптических свойств.

3. Впервые установлены особенности взаимодействия двумерных мембран бора с окружающей средой.

4. Впервые выявлены химически стабильные магнитные центры в низкоразмерных материалах, не содержащих переходных металлов.

5. Впервые установлена роль различных способов модификации атомной структуры в формировании адсорбционных характеристик молекул на поверхности.

6. Впервые разработаны стратегии моделирования химической устойчивости свободных двумерных систем, двумерных систем на подложке и поверхности трёхмерных систем.

7. Впервые произведена теоретическая оценка влияния пространственных искажений мембраны InSe на её электронную структуру, оптические и химические свойства.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о связи между атомной структурой и оптическими свойствами чистых и химически-модифицированных низкоразмерных систем.

2. Разработанный подход для оценки химической стабильности представляет основу для дальнейших теоретических исследований в области низкоразмерных систем. Разработанный для InSe протокол теоретического расчета может быть в дальнейшем использован для моделирования электронной структуры аналогичных гибких низкоразмерных систем.

3. Предложены новые методы повышения эффективности фотоактивных систем.

4. Предложены новые стабильные материалы для фотоники, фотохимии и сенсоров.

5. Обнаружены химически-стабильные магнитные центры на окисленных дефектах в  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  и  $\text{V}_x\text{O}_y$ , представляющие интерес с научной точки зрения, как магнитные центры в немолекулярных материалах без атомов переходных элементов. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей разработки магнитных материалов, не содержащих переходных элементов.

#### **Методология и методы исследования**

Теория функционала плотности является наиболее распространенным методическим подходом в первопринципном моделировании реальных систем. Этот метод играет важную роль в теории конденсированных сред и материаловедении. Электронная структура определяет электрические, магнитные, тепловые и механические свойства материалов.

В адиабатическом приближении исключаются из рассмотрения плотные ядра малого размера и многоатомная система сводится к многоэлектронной. Для дальнейшего анализа многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной, где движение электрона рассматривается в поле других заряженных частиц. Для реализации данного подхода используется метод Хартри-Фока. Основным недостатком расчетов в рамках такого метода является игнорирование энергии спиновой корреляции между антипараллельными электронами, в то время как в теории функционала плотности учитывается энергия корреляции электронов в обменно-корреляционном терме. Теория функционала плотности основана на теореме Хоэнберга-Кона, базирующейся на использовании плотности частиц для отражения свойств основных состояний молекул, атомов и твердых тел. Вместе с тем, теорема Хоэнберга-Кона включает в себя сложный компонент взаимодействия в функционале кинетической энергии, поэтому в работе используется уравнение Кона-Шэма.

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода плоско-волнового псевдопотенциала в кодах Cambridge Sequential Total Energy Package. Для

описания обменно-корреляционного потенциала использовалась обобщенная градиентная аппроксимация Perdew-Burke-Ernzerhof. Для всех исследуемых систем соблюдался следующий порядок действий: создание модели, выбор параметров для оптимизации, расчет и анализ свойств.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Ключевым фактором, влияющим на изменение оптических свойств системы  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , является изменение параметров решётки, обусловленное введением легирующей примеси.

2. Основной вклад в изменение оптических свойств  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  вносит отклонение атомной структуры от идеальной. Минимальное разупорядочение со среднеквадратичным отклонением атомов от стехиометрических позиций  $0.3 \text{ \AA}$  достаточно для изменения поглотительных спектров  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ .

3. Формирование дефектов на поверхности  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  приводит к существенному изменению величины энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости.

4. Двумерный монослой бора (борофен) окисляется при комнатной температуре до формирования аморфной плёнки  $\text{B}_x\text{O}_y$  независимо от начальной конфигурации. Окисление борофена приводит к трансформации его электронной структуры из металлической в полупроводниковую, что создает перспективы для применения в солнечной энергетике.

5. Рассчитанные энергии адсорбции различных газов на поверхности однослойного селенида индия ( $\text{InSe}$ ) зависят от оптимизации атомных позиций (что соответствует монослою на подложке) или параметров решётки (что соответствует случаю свободной мембраны). Полученные результаты снимают противоречия между экспериментальными данными и предыдущими расчётами.

6. Окисление борофена, а также дефектов на поверхности  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ , приводит к появлению магнитного момента, обусловленного наличием разорванных связей. Пассивация разорванных связей является затруднительной, что делает d0-магнетизм в этих системах химически стабильным.

**Степень достоверности результатов работы** определяется использованием современных сертифицированных компьютерных программ для молекулярно-динамического и квантово-химического моделирования. Полученные в ходе работы результаты соответствуют известным литературным данным.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на 7 международных конференциях, конгрессах, симпозиумах.

Scanning Probe Microscopy (Екатеринбург, 2017), Master class from Springer Nature magazine - Publishing Academy (Екатеринбург, 2017), Scanning Probe Microscopy (SPM-2018) (Екатеринбург, 2018), XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Екатеринбург, 2018), XIX All-Russian Workshop on the Problems of Condensed Matter Physics (SPFCS-19) in Memory of Tankeev A.P. (Екатеринбург, 2018), Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies and Devices (Екатеринбург, 2018), The Sixth International Young Researchers' Conference: Physics. Technologies. Innovation. (Екатеринбург, 2019).

#### **Личный вклад автора**

Цель работы сформулирована научным руководителем. Подбор объектов исследования и постановка задач проводились научным руководителем и консультантом Д. В. Бухвалов совместно с автором диссертации.

Автором осуществлён весь комплекс расчётов, включая выбор соответствующего режима, псевдопотенциалов и приближений, построение моделей и визуализацию. Автор принимал определяющее участие в подготовке научных публикаций и докладов на конференциях.

Обсуждение и анализ полученных результатов выполнены с участием к.ф.-м.н. Д. В. Бухвалов.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы автором опубликовано 6 статей, индексируемых в международных базах данных WoS, Scopus и входящих в список ВАК, 3 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка использованных источников. Объем диссертации составляет 143 страницы, включая 55 рисунков, 7 таблиц и библиографический список из 239 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения, апробация работы и структура диссертации.

**В 1-й главе «Литературный обзор»** дается краткий обзор, анализ и обобщение литературных данных о влиянии модификации низкоразмерных систем на их электронную структуру и оптические свойства. Приводятся сведения о возможностях практического применения исследуемых низкоразмерных материалов в электронике, фотонике, оптоэлектронике, сенсорике и других стратегически важных областях науки и техники. На основе приведенного литературного обзора сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Во 2-й главе «Теоретические и методологические основы исследования»** приведено описание теоретических основ исследования низкоразмерных материалов с учетом поверхностных эффектов.

Теоретическое моделирование основано на теории функционала плотности с применением обменно-корреляционного функционала и численных алгоритмов для решения уравнений Кона-Шама. Теория функционала плотности в настоящее время является наиболее достоверным подходом для расчета электронной структуры материалов. Теория функционала плотности была обобщена для целого ряда различных задач и систем: спин-поляризованные системы, многокомпонентные системы, расчет свободной энергии при конечных температурах, сверхпроводники с электронными механизмами спаривания, релятивистские электроны, нестационарные явления и возбужденные состояния, бозоны, молекулярная динамика и т. д.

В приближении локальной плотности, используемом в объемных или поверхностных системах, энергия обменной корреляции описывает однородный электронный газ той же

плотности, а в приближении обобщенного градиента энергия обменной корреляции зависит не только от электронной плотности, но и от ее локального градиента. При этом одинаковые размеры и количество атомов могут быть разными по форме, что соответствует разным соотношениям объем / поверхность, различным кристаллографическим поверхностям (такие как (001), (111)) и различным количеством топологических дефектов поверхности (ступени, адатомы).

Для моделирования поверхности сначала рассчитывались параметры решетки массива, затем на смоделированных поверхностях использовалась плита, состоящая не менее 6 слоев в периодических граничных условиях. В низкоразмерных системах учёт вклада от поверхности и влияния легирования приповерхностных областей, формы и дефектов поверхности, изменений структуры поверхности после модификации и вклада от адсорбции молекул на поверхности является неизбежным. В работе выполнено исследование взаимосвязи между физическими и химическими свойствами наноматериалов с учетом вышеуказанных факторов.

В 3-й главе «Исследование влияния дефектов на электронную структуру и оптические свойства материалов на примере примесей бериллия в оксиде цинка» показано, как легирование бериллием влияет на атомную структуру и физические свойства кристалла оксида цинка.

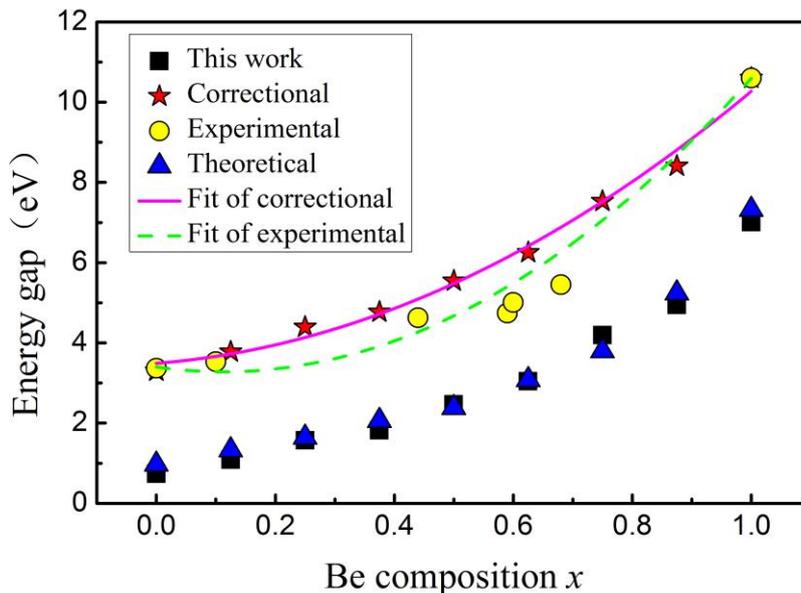


Рис. 1 - Расчетная ширина запрещенной зоны тройного смешанного кристалла  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  для различных концентраций Be.

Трехкомпонентный смешанный кристалл  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  широко используется в фотоэлектрических устройствах. Установлено, что с увеличением концентрации Be параметры решетки линейно уменьшаются, а край зоны проводимости смещается в направлении высокоэнергетического хвоста (рис. 1). Несмотря на изменения локальной атомной структуры системы  $\text{BeZnO}$ , вызванные несоответствием ионных радиусов  $\text{Be}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (0.27 и 0.6 Å соответственно), полупроводник остается прямозонным. Это объясняет плавность изменения оптических свойств. При легировании оксида цинка бериллием обнаружено изменение числа состояний в зоне проводимости, вызванное различием в энергетике орбиталей Zn и Be, что обеспечивает более крутой край фундаментального поглощения в области хвостов состояний (рис. 2).

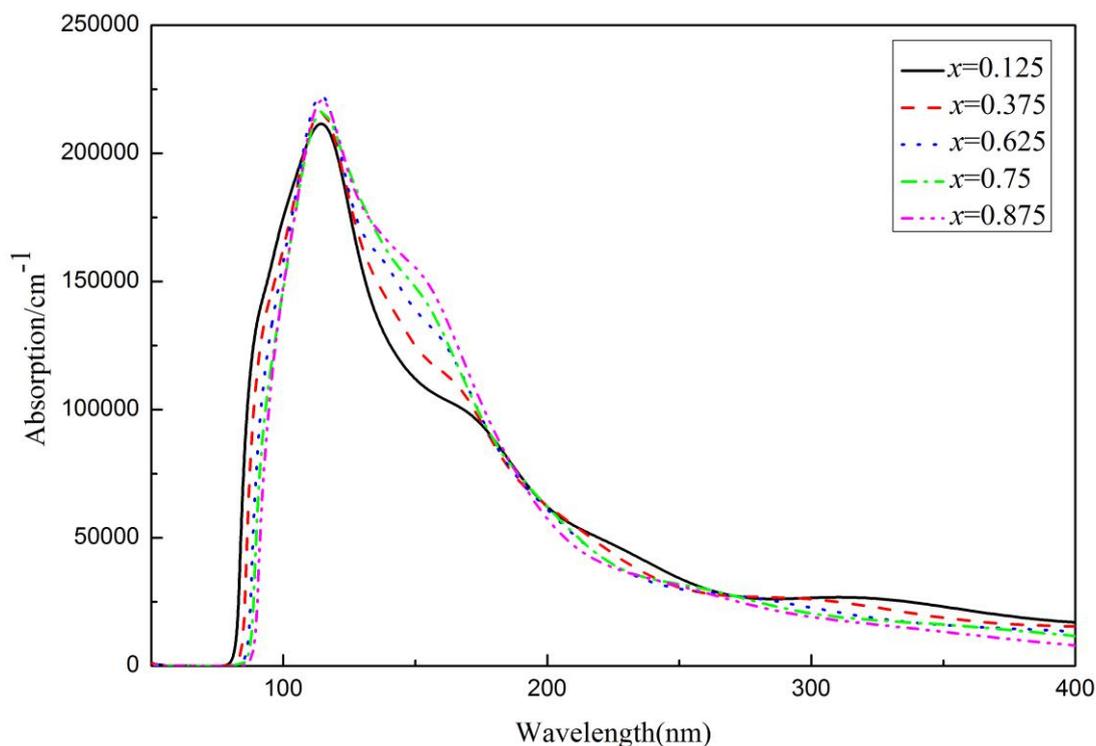


Рис. 2 –  
Спектры  
оптического  
поглощения  
 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

В 4-й главе «Исследование электронной структуры, химической активности и оптических свойств бета-карбонитрида» приведено теоретическое моделирование электронных и оптических свойств идеального и неупорядоченного  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  с учетом дефектности и поверхностных эффектов.

Первый шаг состоял в проверке влияния различных видов беспорядка в объеме на электронную структуру и оптические свойства  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Изменение зонной структуры (рис. 3) обусловлено появлением неэквивалентных атомов. Эти незначительные изменения в атомной и электронной структуре вызывают существенные изменения в оптических свойствах (рис. 4). Спектр поглощения для сверхъячейки  $\text{C}_3\text{N}_4$  сдвигается в высокоэнергетичную область по сравнению со спектром поглощения объемного  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Аналогичный эффект наблюдается при наличии вакансий углерода и азота в объеме  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

Следующий этап моделирования состоял в установлении вклада от поверхностных состояний в формировании электронной структуры и оптических свойств. Установлено, что для наночастиц размером более 10 нм атомная структура поверхности, в основном, похожа на объемную.

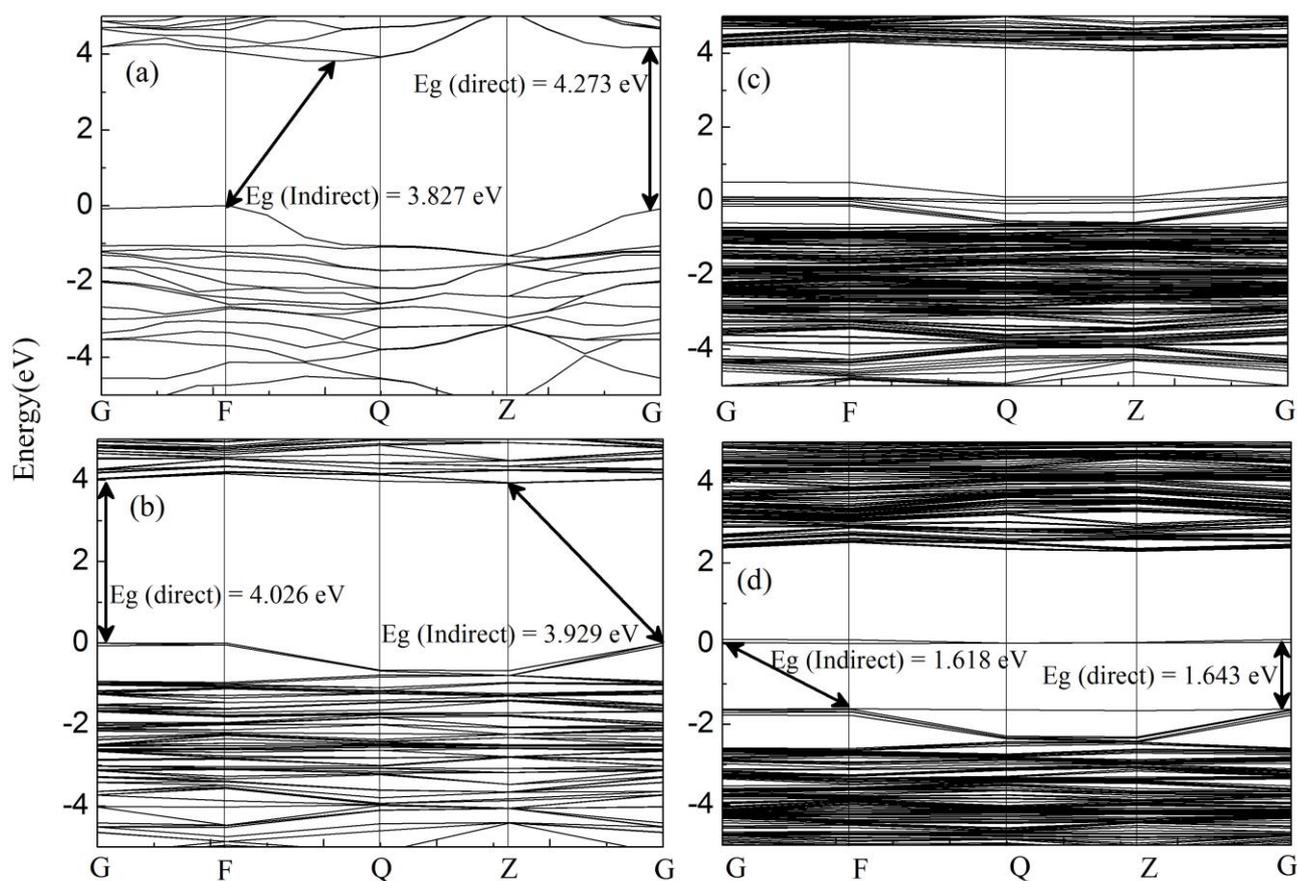


Рис. 3 – Зонная структура  $C_3N_4$ : идеальная структура (a), неупорядоченная сверхъчейка (b), присутствие углеродных вакансий (c), присутствие азотных вакансий (d).

Для оценки химической активности выполнен расчет энергий пассивации поверхностных центров водородом, кислородом и фтором. Пассивация приводит к резким изменениям электронной структуры поверхности (рис. 5 а, d).

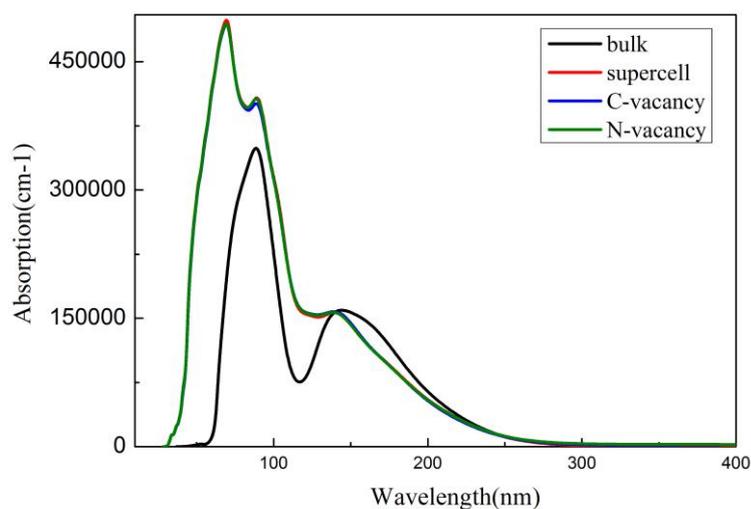


Рис. 4 – Спектры оптического поглощения для различных конфигураций объемного  $C_3N_4$ .

Уменьшение ширины запрещенной зоны обусловлено появлением оборванных связей на нескольких поверхностных атомах, которые оказывают существенное влияние на электронную структуру массива (рис. 5 b, c, e, f).

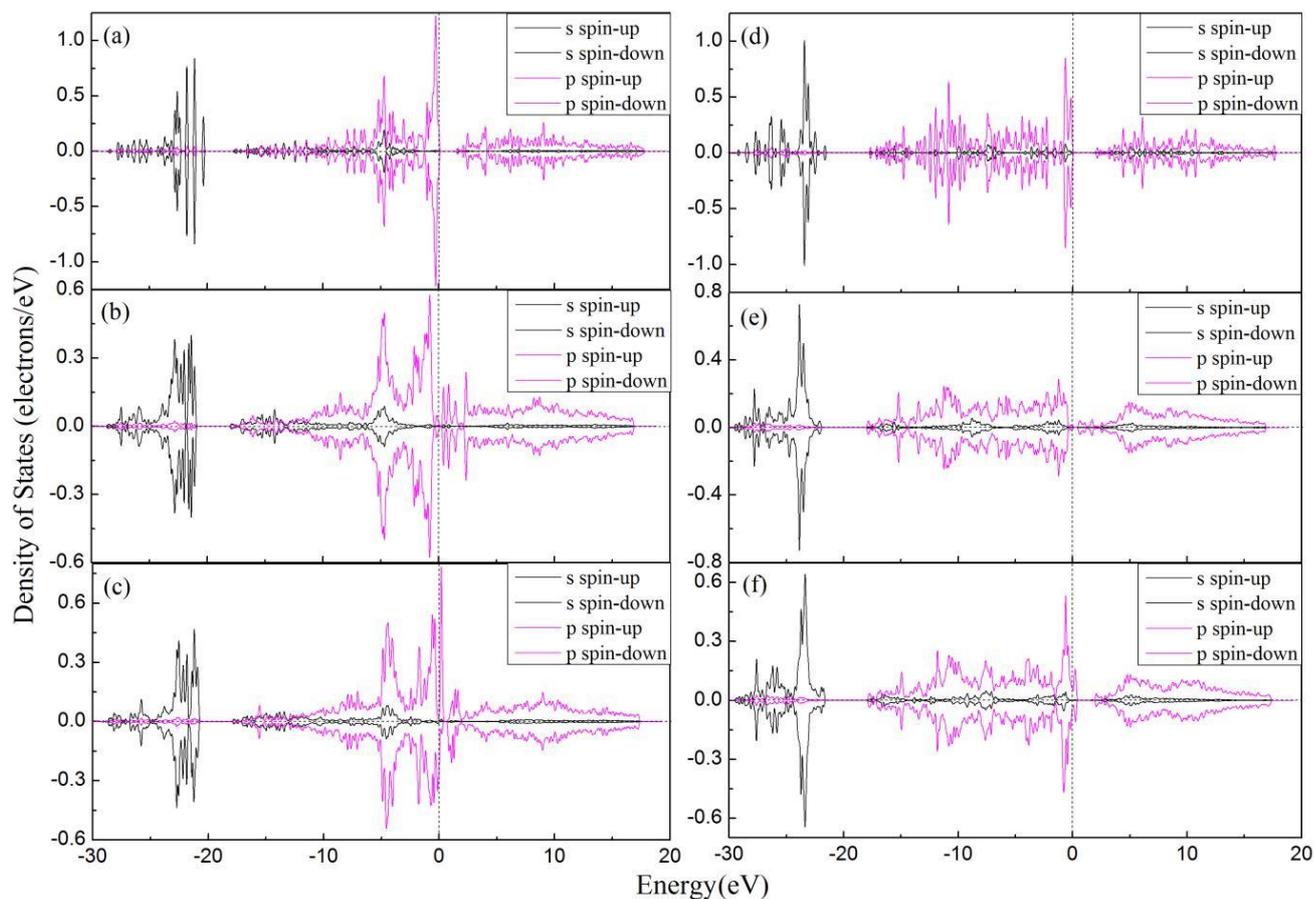


Рис. 5 - Спин-поляризованные плотности состояний  $C_3N_4$ : оборванная связь атома азота на поверхности (a) и внутри объема (d), оборванная связь атома азота после пассивации поверхности кислородом (b, e) и фтором (c, f).

Обнаружено, что пассивация одновалентными атомами может индуцировать магнитный момент на пассивированном атоме, который изначально немагнитен.

Объектом на последний шаг моделирования были нанокластеры  $C_3N_4$ , рисунок 6. Электронная структура нанокластера свидетельствует о наличии оборванных связей на поверхности. Как и в случае с пластиной, обнаружены активные центры на поверхности нанокластера и выполнено моделирование его пассивации. Пассивация поверхности приводит к аналогичным изменениям электронной структуры. Окисление и гидрирование приводят к формированию непрямой запрещенной зоны 0.27 эВ и 0.46 эВ, соответственно. Некоторые атомы на поверхности нанокластеров могут отщепляться в процессе пассивации. В спектрах поглощения нанокластеров  $C_3N_4$  (рис. 7) зарегистрированы полосы 95, 110, 135 и 175 нм с низкой интенсивностью. Отклонение от закономерностей, характерных для объемных систем, вызвано значительными изменениями атомной структуры нанокластеров.

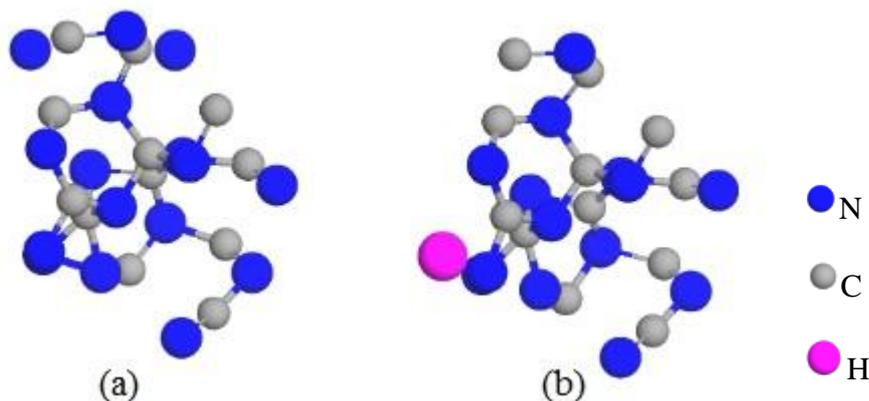


Рис. 6 – Атомная структура нанокластера  $C_3N_4$ : при отсутствии примесей (a), пассивация водородом (b)

Расчеты из первых принципов демонстрируют значительную чувствительность оптических свойств  $\beta$ - $C_3N_4$  к беспорядку в атомной структуре. Изготовление и пассивация поверхности существенно не меняют эти функции, но величина непрямой запрещенной зоны зависит от химической структуры поверхности. В случае поверхности (001) объемного  $\beta$ - $C_3N_4$  и в случае нанокластера поверхность является состоянием химической активности, и некоторые состояния поверхности будут неизбежно пассивированы. Частичное окисление поверхности объемных и нанокластеров  $\beta$ - $C_3N_4$  обеспечивает уменьшение ширины запрещенной зоны до 0.39 и 0.46 эВ. Пассивация поверхности одновалентными частицами (водородом и фтором) приводит к исчезновению ширины запрещенной зоны в случае поверхности (001) и изменению значения ширины запрещенной зоны в случае нанокластеров. Следовательно, функционализация поверхности  $\beta$ - $C_3N_4$  - это путь предсказуемого изменения оптических свойств этого материала.

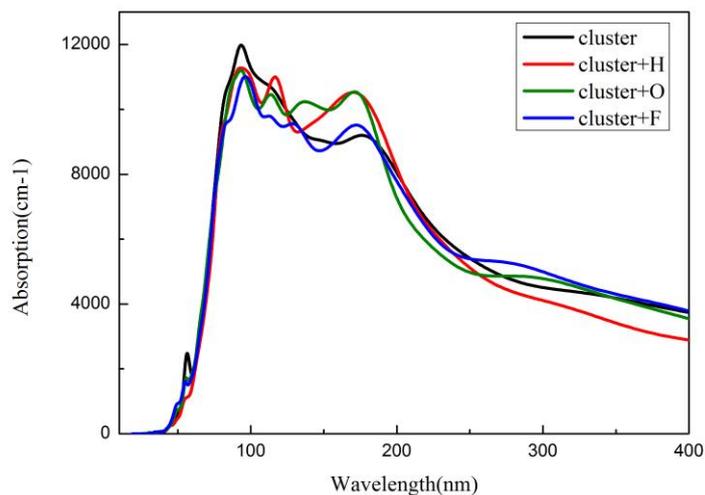


Рис. 7 – Спектр оптического поглощения нанокластеров  $C_3N_4$ . Пассивация поверхности осуществляется ионами: водорода (голубой), кислорода (розовый) и фтора (зеленый). Синим представлен спектр кластера без пассивации.

В 5-й главе «Моделирование окисления борофена» рассмотрена химическая устойчивость в условиях окружающей среды и физические свойства окисленных борофеновых листов.

Выполнено пошаговое моделирование окисления отдельных слоев бора. Для исследуемых модификаций  $\beta$ - и  $\chi$ -типов мы обнаружили, что на первой стадии окисления происходит разложение молекулярного кислорода на краях гексагональной поры. Результаты расчетов

свидетельствуют о сходстве закономерностей дальнейшего окисления для обоих типов модификаций борофеновых листов: окисление происходит сначала на границах гексагональных пор, а затем углубляется в области сплошной треугольной решетки. Дальнейшие стадии окисления также энергетически выгодны и приводят к образованию пенообразных структур в обоих рассматриваемых типах борофеновых листов (см. Рис. 8).

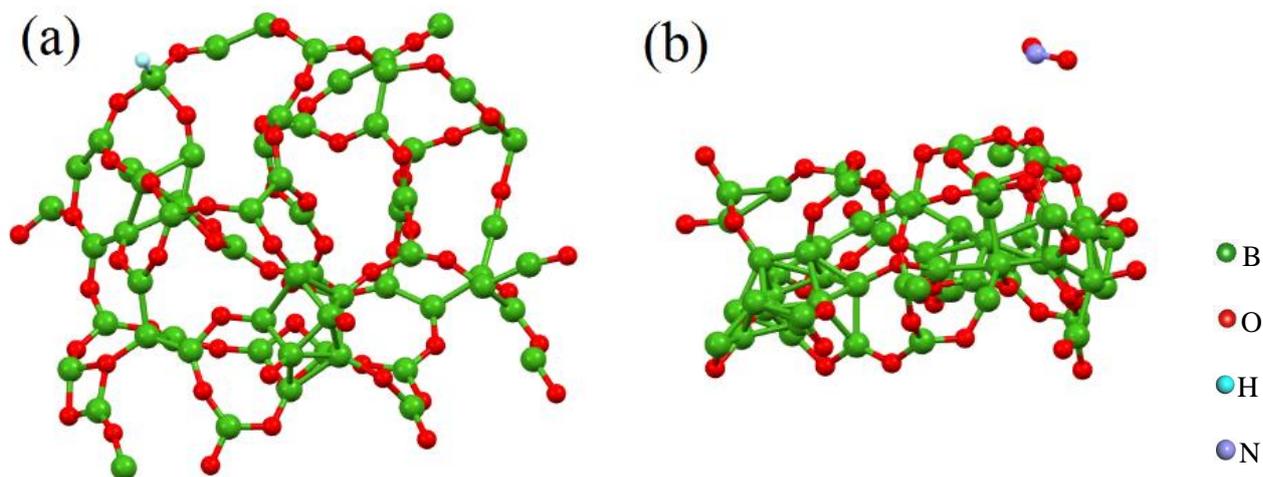


Рис. 8 - Оптимизированная атомная структура полностью окисленного листа бора  $\beta$ -типа с магнитным центром, пассивированного атомом водорода (а), и полностью окисленного листа бора  $\chi$ -типа с физически адсорбированными молекулами NO<sub>2</sub>

На ранней стадии окисления магнитные моменты достаточно велики, поскольку адсорбция атомов кислорода обеспечивает разрыв множественных связей. Значения магнитных моментов на суперячейку на ранних стадиях окисления нецелые, потому что борофеновые листы остаются металлическими. Дальнейшее окисление до конечной стадии обеспечивает насыщение всех оборванных связей в  $\chi$ -OBS, но удивительную выживаемость магнетизма (1 мкБ на клетку) в  $\beta$ -OBS. Формирование этого магнитного состояния в  $\beta$ -OBS связано с появлением состояний в окрестности уровня Ферми (рис. 9). Острый пик связан с одним электроном  $2p^1$ , локализованным на неокисленном атоме бора, окруженном окисленными атомами бора. Обсуждаемые магнитные моменты в OBS могут быть устранены моновалентными видами. Для проверки этой возможности выполнено моделирование гидрирования атома бора в  $\beta$ -OBS (рис. 8).

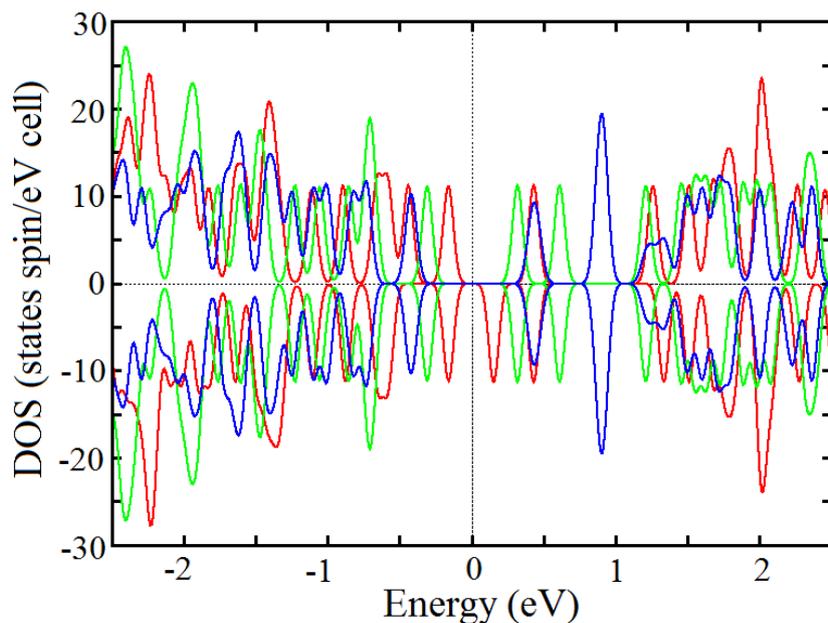


Рис. 9 - Спин-поляризованная плотность состояний полностью окисленного листа бора  $\beta$ -типа (красная линия) и  $\chi$ -типа (синяя линия). Зеленая линия соответствует  $\beta$ -OBS после пассивации магнитного центра водородом (рис. 8а).

Насыщение оборванной связи обеспечивает устранение магнитного момента и соответствующих особенностей в электронной структуре, поскольку теперь неспаренный электрон на  $2p$ -оболочке участвует в ковалентной связи с  $1s$ -электроном водорода, что обеспечивает смещение соответствующего энергетического уровня (рис. 9). Многочисленные пики вблизи энергии Ферми (между  $-2$  и  $+2$  эВ) могут быть источником множества оптических переходов, которые делают OBS оптически активным материалом. Появление этих пиков связано с образованием локализованных состояний электронов за счет связей между неокисленными атомами бора (см. рис. 8 и рис. 9).

Установлено, что стабильная адсорбция молекулы водорода происходит только для модификации  $\chi$ -OBS, в то время как нестабильная адсорбция молекулы водорода на  $\beta$ -OBS не дает изменения электронной структуры в окрестности уровня Ферми. Наоборот, все рассмотренные случаи стабильной адсорбции обеспечивают видимые изменения в положениях и формах некоторых пиков в окрестности уровня Ферми, которые должны изменить интенсивность и, возможно, погасить некоторые оптические переходы (ключевые переходы показаны стрелками на рис. 10). Реализуется сдвиг края поглощения в высокоэнергетичную область для модификации  $\beta$ -OBS и наоборот для модификации  $\chi$ -OBS. Установлено, что подобно другим наноструктурам бора в обеих изученных системах OBS изменения в электронной структуре различны для каждого типа адсорбированной молекулы, поэтому OBS может быть предложен в качестве чувствительного материала с высокой селективностью.

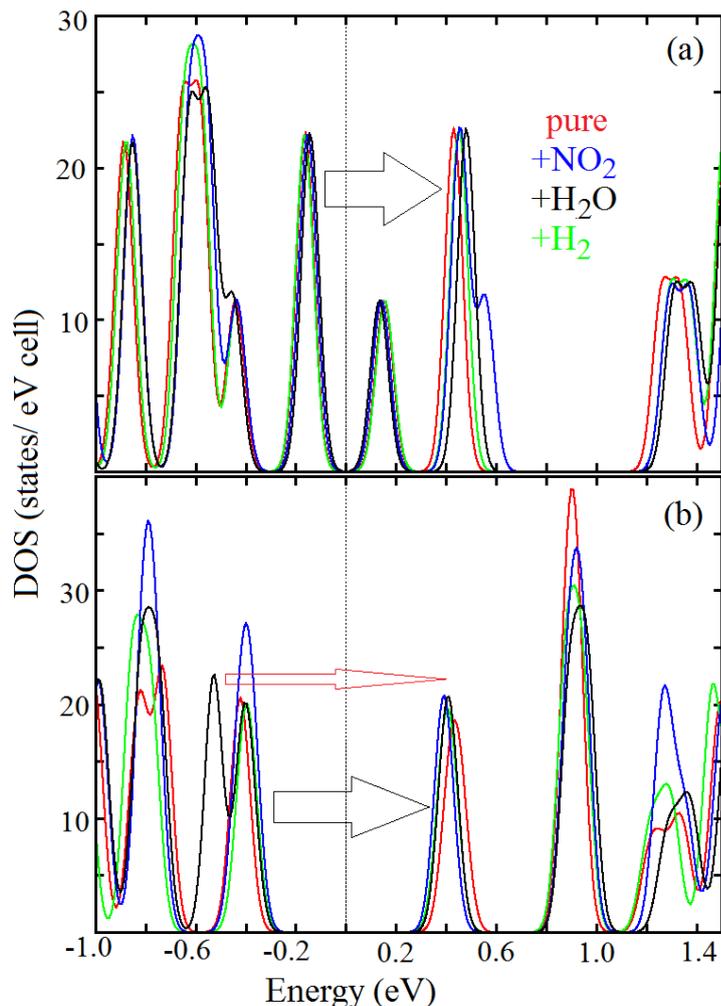


Рис. 10 - Суммарные плотности состояний  $\beta$ -OBS (a) и  $\chi$ -OBS (b) до (красный) и после адсорбции молекул диоксида азота (синий), воды (черный) и водорода (зеленый). Стрелки указывают на возможные оптические переходы, на которые влияет адсорбция молекул.

В шестой главе «Нековалентная модификация селенида индия» рассмотрены адсорбционные свойства и химическая стабильность InSe. Выполнено моделирование адсорбции некоторых газов на InSe, затем проверено влияние искажений в плоскости и вне плоскости подложки. Обнаружено, что даже минимальные искажения (например, растяжение при 1%) подложки значительно влияет на адсорбцию молекул.

Результаты расчетов показывают, что в случае адсорбции молекулярного кислорода процесс всегда энергетически выгоден, за исключением адсорбции суперячейки  $4 \times 4$  с оптимизированными как параметрами решетки, так и позициями атомов. Уменьшение размера суперячейки соответствует увеличению концентрации кислорода.

Таким образом, в случае высокого давления кислорода или воздуха может произойти химическая деградация отдельно стоящего монослоя InSe. В случае адсорбции угарного газа и воды эффекты аналогичные: физическая адсорбция сильно неблагоприятна. Практически для всех случаев и для обоих типов оптимизаций уменьшение концентрации адсорбентов, реализуемое за счет увеличения размера суперячейки, приводит к увеличению энергии адсорбции. Последним рассмотренным адсорбентом является диоксид азота. Результаты расчетов показывают, что при умеренных концентрациях ( $3 \times 3$  суперячейка) адсорбция  $\text{NO}_2$  является благоприятной аналогично адсорбции кислорода, а при высоких и низких концентрациях адсорбция является неблагоприятной, аналогично воде и окиси углерода.

Зонная структура подложки InSe остается практически неизменной после адсорбции  $\text{NO}_2$  для обоих типов оптимизации (см. Рис. 11). Но в случае оптимизации только атомных позиций мы можем видеть вырожденную орбиталь на уровне Ферми (рис. 11в), а в случае оптимизации параметров решетки и атомных позиций происходит разделение этих уровней на занятые и незанятые (рис. 11д), что значительно увеличивает благоприятность адсорбции.

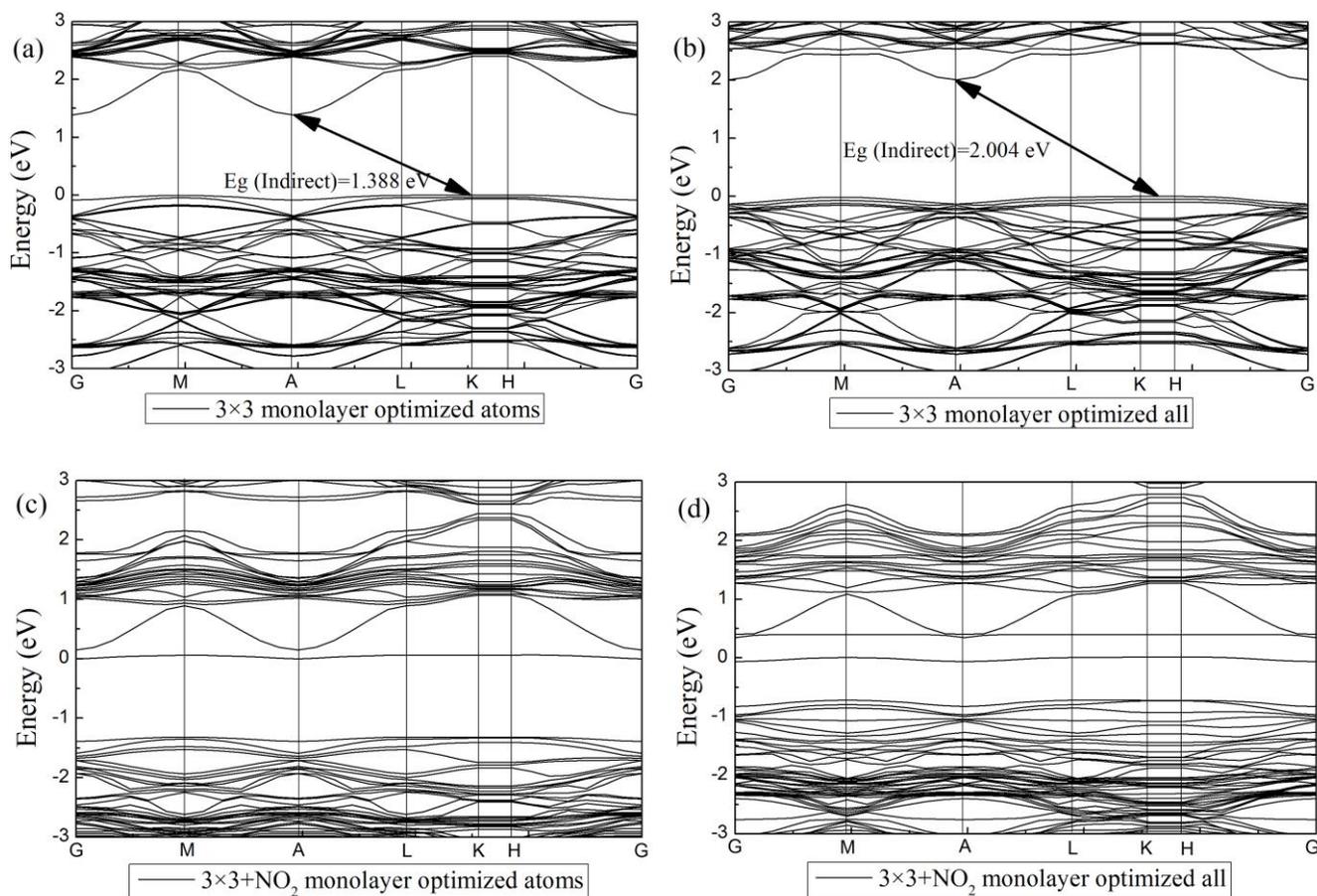


Рис. 11 - Зонная структура  $3 \times 3$  суперячейки InSe после оптимизации атомных позиций (а, с); оптимизации параметров решетки и атомных позиций (b, d) до (а, b) и после (с, d)) адсорбция  $\text{NO}_2$ .

Таблица 1 Расчетные энергии адсорбции на различных молекулах на неискаженных подложках InSe (мэВ / моль), расстояние между молекулой и InSe (d) и среднее смещение (D) как в Å. Первые числа в ячейках соответствуют оптимизации только атомных позиций, а вторые (после косой черты) - оптимизации атомных позиций и параметров решетки.

Adsorbant	Supercell	$E_{\text{ads}}$	d	D
$\text{O}_2$	$2 \times 2$	-748 / -851	3.214 / 3.475	0.036 / 0.032
	$3 \times 3$	-702 / -762	3.192 / 3.058	0.017 / 0.013
	$4 \times 4$	-756 / +1,079	3.281 / 2.916	0.005 / 0.010
CO	$2 \times 2$	+70 / +918	3.409 / 2.620	0.034 / 0.051
	$3 \times 3$	+72 / +101	3.419 / 3.340	0.014 / 0.012
	$4 \times 4$	+1,269 / +452	3.102 / 4.019	0.009 / 0.103

H <sub>2</sub> O	2×2	+123 / +84	3.134 / 3.301	0.042 / 0.041
	3×3	+756 / +380	3.041 / 3.702	0.019 / 0.167
	4×4	+1,171 / +589	2.948 / 4.002	0.009 / 0.098
NO <sub>2</sub>	2×2	+1,432 / +1,383	2.523 / 3.278	0.048 / 0.308
	3×3	-15 / -944	2.248 / 2.392	0.022 / 0.136
	4×4	+282 / +1,108	2.276 / 4.002	0.014 / 0.130

Установлено влияние адсорбции на оптические свойства систем. Результаты расчетов (рис. 12б) демонстрируют, что аналогично незначительным изменениям зонной структуры спектры поглощения InSe также остаются практически неизменным.

Чтобы оценить вклад от изменений параметров решетки, выполнены расчеты адсорбции четырех ранее рассмотренных типов молекул на  $4 \times 4$  суперячейке после одноосного растяжения на 1% и сжатия на 1%. Результаты расчетов (табл. 2) свидетельствуют о том, что плоские искажения подложки приводят к изменению энергии адсорбции.

Таблица 2 Расчетные энергии адсорбции на различных молекулах на искаженных подложках InSe (мэВ / моль), расстояние между молекулой и InSe (d) и среднее смещение (D) как в Å. Все результаты представлены для  $4 \times 4$  суперячейки.

Substrate Distortion	Adsorbant	E <sub>ads</sub>	d	D
Stretch 1%	O <sub>2</sub>	+769	2.739	0.010
	CO	+61	3.336	0.009
	H <sub>2</sub> O	-411	2.836	0.008
	NO <sub>2</sub>	+742	2.206	0.011
Compression 1%	O <sub>2</sub>	+535	3.136	0.016
	CO	+362	3.111	0.010
	H <sub>2</sub> O	+480	2.622	0.007
	NO <sub>2</sub>	+1,384	2.105	0.009
Ripple	O <sub>2</sub>	+1,134	2.401	0.039
	CO	-3	3.192	0.013
	H <sub>2</sub> O	+547	2.503	0.030
	NO <sub>2</sub>	+83	2.277	0.034

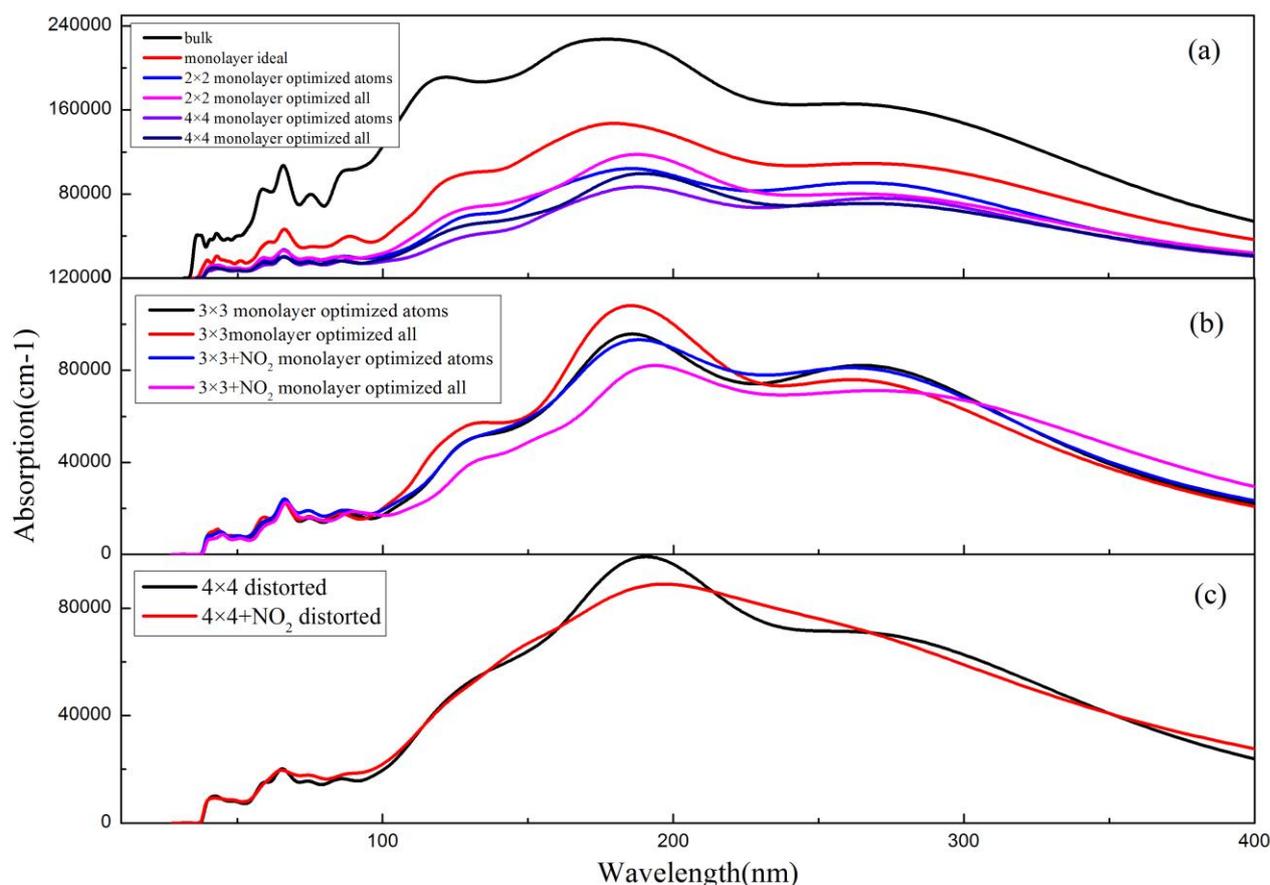


Рис. 12 - Коэффициент поглощения InSe: без адсорбированных газов (a), до и после адсорбции NO<sub>2</sub> (b), после сжатия ячейки с учетом и без учета адсорбции NO<sub>2</sub> (c)

Адсорбция кислорода стала неблагоприятной в обоих случаях (растяжение и сжатие подложки), а адсорбция воды стала благоприятной на растянутой подложке.

Для всех рассмотренных адсорбентов расстояние между подложкой и молекулой стало меньше (см. Табл. 1 и 2), а среднее смещение атомов в подложке из начальных положений практически одинаково в случае растяжения поверхности и больше при сжатии подложки. Даже очень небольшое искажение подложки InSe может значительно повлиять на его химические свойства. Другим типом искажения мембраны InSe, которое может быть вызвано каркасом, является образование ряби. Для построения пульсации модели мы одноосно сжимаем  $4 \times 4$  суперячейку на 5% и выталкиваем несколько атомов в центр суперячейки. Формирование пульсации существенно не меняет зонную структуру и оптические свойства монослоя InSe. В случае неискаженной подложки зонная структура InSe остается практически одинаковой до и после адсорбции NO<sub>2</sub> (рис. 11). Адсорбция одной и той же молекулы вблизи пульсации обеспечивает уменьшение запрещенной зоны DFT до значения около 0,5 эВ и практически сглаживает линии в валентных зонах (см. Рис. 13).

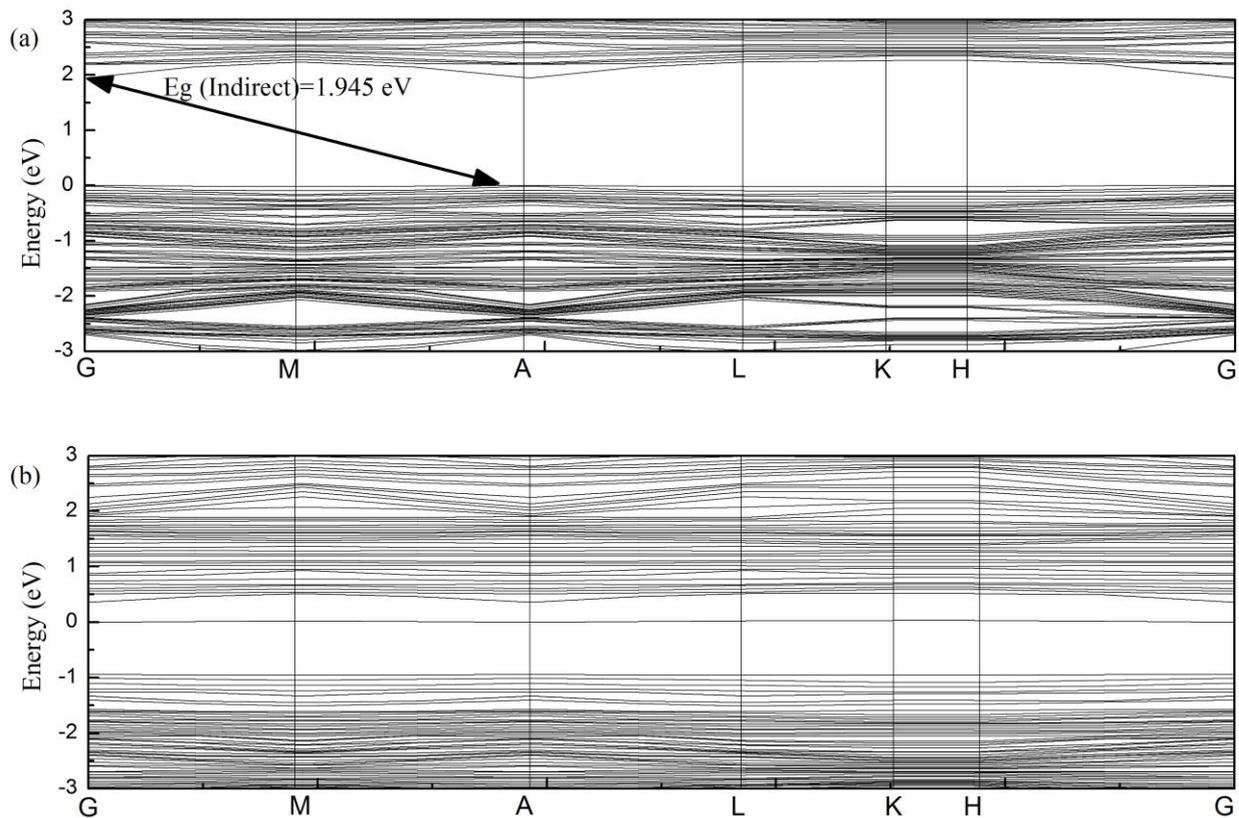


Рис. 13 - Зонная структура  $4 \times 4$  рифленых суперячеек InSe до (a) и после (b) адсорбции NO<sub>2</sub>.

Природа этих эффектов заключается в более сильных адсорбционных смещениях атомов рифленой подложки (результаты расчетов с фиксированными параметрами решетки приведены в табл. 1 и табл. 2).

Основные выводы диссертации сформулированы в **Заключении**:

1. Ключевым фактором, влияющим на изменение оптических свойств системы  $\text{VexZn}_{1-x}\text{O}$ , является изменение параметров решетки за счет увеличения концентрации примеси. Введение ионов  $\text{Ve}^{3+}$  в структуру ZnO приводит к сдвигу края фундаментального поглощения в высокоэнергетичную область.

2. Установлена значительная чувствительность величины энергетической щели для межзонных переходов к любым видам беспорядка в атомной структуре  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ . Наличие вакансий углерода и азота в объеме, как и пассивация поверхности  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  приводят к увеличению величины запрещенной зоны.

3. Установлено, что процесс окисления монослоев бора всегда экзотермичен и приводит к образованию пенообразных пленок оксида бора с включенными небольшими неокисленными кластерами бора. Некоторые из этих пленок демонстрируют наличие химически стабильных магнитных центров.

4. Окисление борофена приводит к модификации его электронной структуры из металлической в полупроводниковую, что делает его перспективным материалом для

солнечной энергетики. Для  $\beta$ -модификации борофеновых листов окисление обеспечивает появление стабильного в условиях окружающей среды  $d_0$ -магнетизма, вызванного неспаренными электронами на отдельных неокисленных атомах бора.

5. Энергия адсорбции различных молекул на монослое InSe сильно зависит от размера суперячейки и особенно от режима оптимизации. Химическая стабильность гибкой мембраны InSe сильно зависит от множества условий, таких как наличие подложки, искажения, создаваемые подложкой, и концентрация адсорбентов.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту Д. В. Бухвалов за неоценимую помощь и поддержку в подготовке работы.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohamed, E. F. Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control / E. F. Mohamed // *Environmental Management and Sustainable Development*. – 2017. – V. 6. – P. 2164-7682.
2. Singh, L. The role of nanotechnology in the treatment of viral infections / L. Singh, H. G. Kruger, G. E. M. Maguire, T. Govender, R. Parboosing // *Ther. Adv. Infectious. Dis.* – 2017. – V. 4. – P. 105-131.
3. Bharat, T. C. Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review / T. C. Bharat, Shubham, S. Mondal, H. S. Gupta, P. K. Singh, A. K. Das // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 11. – P. 767-775.
4. Tran, A. V. Reliable molecular dynamics: uncertainty quantification using interval analysis in molecular dynamics simulation / A. V. Tran, Y. Wang // *Comput. Mater. Sci.* – 2017. – V. 127. – P. 141-160.
5. Qin, W. Lattice distortion and its effects on physical properties of nanostructured materials / W. Qin, T. Nagase, Y. Umakoshi, J. A. Szpunar // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19 – № 236217.
6. Vandenbosch, Guy A. E. Upper bounds for the solar energy harvesting efficiency of nano-antennas / Guy A. E. Vandenbosch, Z. K. Ma // *Nano Energy*. – 2012. – V. 1. – P. 494-502.
7. Stone, J. E. GPU-accelerated molecular modeling coming of age / J. E. Stone, D. J. Hardy, I. S. Ufimtse, K. Schulten // *J. Mol. Graph. and Model.* – 2010. – V. 29. – P. 116-125.
8. Kundoo, S. Synthesis of crystalline carbon nitride thin films by electrolysis of methanol–urea solution / S. Kundoo, A. N. Banerjee // *Mater. Lett.* – 2002. – V. 57. – P. 2193-2197.
9. Messina, F. Fluorescent nitrogen-rich carbon nanodots with an unexpected  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocrystalline structure / F. Messina, L. Sciortino, R. Popescu, A. M. Venezia, A. Sciortino, G. Buscarino, S. Agnello, R. Schneider, D. Gerthsen, // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – V. 4 – P. 2598-2605.
10. Sciortino, A.  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocrystals: Carbon Dots with Extraordinary Morphological, Structural, and Optical Homogeneity / A. Sciortino, N. Mauro, G. Buscarino, L. Sciortino, R. Popescu, R. Schneider, G. Giammona, D. Gerthsen, M. Cannas, F. Messina // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30 – P. 1695-1700.
11. Wang, Z. Q. Review of borophene and its potential applications / Z. Q. Wang, T. Y. Lv, H. Q. Wang, Y. P. Feng, J. C. Zheng // *Front. Phys.* – 2019. – V. 14 – № 23403.

12. Zatsepin, D. A. Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory / D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin, Yu. A. Kuznetsova, M. A. Mashkovtsev, V. N. Rychkov, V. Ya. Shur, A. A. Esin, E. Z. Kurmaev // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 436 – P. 697-707.

13. Boukhvalov, D. W. The Advent of Indium Selenide: Synthesis, Electronic Properties, Ambient Stability and Applications / D. W. Boukhvalov, B. Gürbulak, S. Duman, L. Wang, A. Politano, L. S. Caputi, G. Chiarello, A. Cupolillo // *Nanomaterials.* – 2017. – V. 7 – № 372.

14. Politano, A. The influence of chemical reactivity of surface defects on ambient-stable InSe-based nanodevices / A. Politano, G. Chiarello, R. Samnakay, G. Liu, B. Gurbulak, S. Duman, A. A. Balandin, D. W. Boukhvalov // *Nanoscale.* – 2016. – V. 8 – P. 8474-8479.

15. Yang, W. Two-dimensional layered nanomaterials for gas-sensing applications / W. Yang, L. Gan, H. Li, T. Zhai // *Inorg. Chem. Front.* – 2016. – V. 3. – P. 433-451.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Lei, X.** First-principle studies of optical properties of  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ternary mixed crystal / **X. Lei**, C. H. Wong, E. A. Buntov, A. F. Zatsepin, G. J. Zhao, D. W. Boukhvalov // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics.* – 2019. – V. 178. – P. 691-697; 0,77 / 0,38 п.л. (Web of Science, Scopus).

2. **Lei, X.** Revisiting the entangled chains of polymer in the carbyne model / C. H. Wong, **X. Lei**, E. A. Buntov, A. F. Zatsepin // *Brazilian Journal of Physics.* – 2018. – V. 48. – P. 571-575; 0,55 / 0,14 п.л. (Web of Science, Scopus).

3. **Lei, X.** Facile and large-scale aqueous synthesis of CdS nanoparticles at room temperature towards optoelectronic applications / R. Murugan, M. R. Kumar, D. S. Chander, S. C. Kishore, **X. Lei**, P. J. Sophia // *Materials Research Express.* – 2018. – V. 5. № 105003. 0,99 / 0,10 п.л., (Web of Science, Scopus).

4. **Lei, X.** Modeling of Electronic and optical properties of  $\text{C}_3\text{N}_4$  within DFT frame / **X. Lei**, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin // *AIP Conference Proceedings.* – 2019. – V. 2174. – № 020133; 0,77 / 0,25 п.л. (Scopus).

5. **Lei, X.** First-Principles Modeling of Atomic Structure and Chemical and Optical Properties of  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  / **X. Lei**, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin // *Journal of Carbon Research.* – 2019. – V. 5. – P. 1-9; 0,99 / 0,33 п.л. (Web of Science).

6. **Lei, X.** Chemical instability of free-standing boron monolayers and properties of oxidized borophene sheets / **X. Lei**, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* – 2020. – V. 120. – № 114082; 1,54 / 0,51 п.л. (Web of Science, Scopus).

### Тезисы

7. С. Лэй, Д. В. Бухвалов, А. Ф. Зацепин Моделирование электронных и оптических свойств  $\text{C}_3\text{N}_4$ , Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2018», Екатеринбург, 2018; 0,11 / 0,05 п.л.

8. С. Лэй, Д. В. Бухвалов, А. Ф. Зацепин Моделирование электронных состояний и оптических свойств  $\text{C}_3\text{N}_4$  / Тезисы докладов XIX Всероссийской школы–семинара по

проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–19), Екатеринбург, 2018; 0,11 / 0,05 п.л.

9. **X. Lei**, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin Modeling of Electronic and optical properties of  $C_3N_4$  within DFT frame / Тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2019», Екатеринбург, 2019; 0,11 / 0,05 п.л.

Подписано в печать 13.01.2021 Формат 60x84 1/16  
Бумага офсетная Печать офсетная Усл.печ.л.1.5  
Заказ №8030 Тираж 95экз.

Отпечатано в типографии  
ООО «Издательство УМЦ УПИ»  
Г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2  
Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17