

Санкт-Петербургский государственный университет

КАРПОВ Валерий Владимирович

Выпускная квалификационная работа

***Неэмпирические расчеты устойчивости, электронных и фононных свойств
монослоев и нанотрубок на основе халькогенидов галлия(II)***

Уровень образования:

Направление *04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»*

Основная образовательная программа *СВ.5016.2016 «Химия, физика и механика материалов»*

Научный руководитель: доцент,
кафедра квантовой химии, кандидат
химических наук, Бандура Андрей
Виллович

Рецензент: инженер-исследователь,
кафедра химии твёрдого тела,
Петров Андрей Витальевич

Санкт-Петербург

2020

Содержание

Введение	3
1. Литературный обзор	6
1.1 Свойства объёмных кристаллов GaS и GaSe	6
1.2 Свойства монослоёв GaS и GaSe	13
1.3 Свойства нанотрубок GaS и GaSe	16
2. Методическая часть	19
2.1 Выбор расчётной схемы	19
2.2 Выделение монослоёв и сворачивание их в нанотрубки	26
3. Обсуждение результатов	31
3.1 Структурные, энергетические и фононные свойства объёмных кристаллов	31
3.2. Структурные, энергетические и фононные свойства монослоёв	36
3.3. Структурные, энергетические и фононные свойства нанотрубок	41
Выводы	56
Благодарности	57
Список литературы	58
Приложения	66

Введение

Слоистые кристаллы халькогенидов галлия (II) в настоящее время активно используются в лазерной оптике в качестве материалов «активной среды» или «рабочего тела» фемтосекундных лазеров и лазеров на основе CO_2 ввиду своей способности генерировать широкополосное излучение в ближней ИК-области и в диапазоне миллиметровых длин волн [1–3]. Показано, что GaSe может применяться в электрохимических ячейках для фотовольтаики как материал для солнечных батарей [4]. В свою очередь, GaS благодаря высокому сродству к поверхности GaAs используется для пассивации этого перспективного полупроводника, что предотвращает деградацию люминесценции GaAs в течение длительного времени [5,6]. Помимо этого, GaS, GaSe и твёрдые растворы на их основе обладают фото- и электролюминесценцией [7,8] с высокими значениями светового отклика, что определяет возможность их использования в оптоэлектронных приборах в качестве высокочувствительных материалов для фотодетекторов [9–11]. Обширность применения этих материалов обусловлена анизотропией оптических, электронных и оптоэлектронных свойств, что в свою очередь вызвано особенностями строения объёмных кристаллов этих соединений.

Монохалькогениды галлия принадлежат к полупроводниковым материалам типа $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ (соединение элементов третьей и шестой групп). Полезные свойства данных соединений могут быть модифицированы путём допирования и интеркаляции различных атомов и молекул. Так, при замене галлия на двух- или четырёхвалентный металл или при замене атома халькогена на пниктоген или галоген в них появится дырочная (A^{II} или B^{V}) или электронная (A^{IV} или B^{VII}) проводимость, вызванная наличием примесных атомов [12,13].

В свою очередь, переход от объёмных кристаллов GaX к наносистемам — монослоям (или нанолитам) и нанотрубкам — позволяет ожидать возникновения принципиально новых физико-химических свойств (по аналогии, например, с переходом от графита к графену и углеродным нанотрубкам [14–16]). В настоящее время получены монослои GaS и GaSe на различных подложках и иные двупериодические структуры толщиной в несколько нанометров [17–21]. Синтезированы многостенные нанотрубки (multi-walled nanotubes) халькогенидов

галлия (II), стабилизированные аминами [22]. Они были протестированы в качестве материала для анода литий-ионных батарей и показали себя как эффективные накопители энергии. Тем не менее, возможность получения одностенных нанотрубок (single-walled nanotubes) на основе халькогенидов галлия (II) до сих пор не была исследована.

Современная квантовая химия даёт возможность предсказать физико-химические свойства новых материалов на основе нанотрубок и изолированных монослоёв халькогенидов галлия (II). Используя результаты квантовохимических расчетов, возможно проводить направленный синтез и исследование материалов с улучшенными свойствами, что существенно экономит время и ресурсы исследователей. Именно поэтому настоящая работа посвящена квантовохимическому моделированию монослоёв и нанотрубок на основе сульфидов и селенидов галлия (II).

В качестве *объектов исследования* были выбраны стабильные при обычных условиях политипы халькогенидов галлия (II) $2H$ -GaS (пространственная группа SG 194), $2H$ -GaSe (SG194) и (SG187), $3R$ -GaSe (SG160) а также метастабильная фаза $3R$ -GaS (SG166). *Целью* настоящей дипломной работы является оценка возможности синтеза монослоёв халькогенидов галлия и нанотрубок, полученных их сворачиванием, а также теоретическое изучение физико-химических свойств этих объектов: структурных и электронных (в частности, ширины запрещенной зоны), энергии сворачивания и устойчивости нанотрубок. Для достижения указанной цели были сформулированы следующие задачи:

- Выбор оптимальной методики для квантовохимических расчётов: атомного базиса, обменно-корреляционного функционала и версии эмпирических дисперсионных поправок;

- Оптимизация геометрической структуры объёмных кристаллов GaS и GaSe с последующим расчётом физических характеристик этих кристаллов и сравнение полученных расчётных величин с экспериментальными данными;

- Выделение монослоёв из объёмных кристаллов халькогенидов галлия(II), оптимизация геометрии, расчёт энергии образования и расчёт фононных частот монослоёв;

- Сворачивание полученных монослоёв в нанотрубки типа «зигзаг» $(n, 0)$ и «кресло» (n, n) , оптимизация геометрии нанотрубок;

- Расчёт значений ширины запрещённой зоны и энергии сворачивания нанотрубок;

- Расчёт фононных частот для некоторых нанотрубок с целью оценки локальной устойчивости, сравнение полученных спектральных данных с частотами исходных монослоёв.

Работа состоит из введения, литературного обзора, посвященного получению и физико-химическим свойствам объёмных кристаллов, монослоёв, многостенных нанотрубок и иных наноструктур на основе халькогенидов галлия (II). Далее следует методическая часть, описывающая детали проведённых расчётов, обсуждение полученных результатов, выводы, список публикаций по теме работы, список цитированной литературы и приложения.

1. Литературный обзор

Халькогениды металлов третьей группы — Al, Ga, In и Tl — существуют более чем в десяти кристаллических модификациях с различной стехиометрией (M_2X , MX , M_2X_3). Благодаря такому структурному разнообразию, приводящему к возникновению уникальных физико-химических свойств, они представляют собой интересные объекты для исследования. Так, многие из этих соединений находят применение в качестве полупроводников, фотопроводников и излучателей света [23]. Настоящий обзор ограничивается рассмотрением методов получения, структуры и свойств объёмных кристаллов GaS и GaSe, а также наноразмерных структур на их основе.

1.1 Свойства объёмных кристаллов GaS и GaSe

2H-модификация сульфида галлия (II) (SG194; здесь и далее число в круглых скобках обозначает номер пространственной группы) представляет собой кристаллы жёлтого цвета, температура плавления которых составляет 950 °C [24]. Кристаллы 2H-моноселенида галлия (187) — серо-чёрные с красным отливом. Они плавятся при температуре 938 °C [25]. Обе модификации устойчивы при стандартных условиях и являются преобладающими продуктами в большинстве синтезов соответствующих халькогенидов галлия (II). Кристаллические модификации 2H-GaS (194) и 2H-GaSe (187) имеют слоистую гексагональную структуру (рисунки 1 и 2). Элементарная ячейка 2H-GaS (194) содержит в себе фрагменты -X-Ga-Ga-X- из двух различных монослоёв — они идентичны по числу и типам связей, но смещены друг относительно друга. Из монослоёв такого же типа образована и структура 2H-GaSe (187). Обе структуры состоят из последовательности пар плоскостей А-В. Кристаллическая структура 2H-GaS относится к пространственной группе $P 6_3/mmc$ (194) с гексагональной решёткой. Её параметры: $a = 3.592 \text{ \AA}$, $c = 15.495 \text{ \AA}$ [26]. Существует кристалл с похожей решёткой и для сульфида 2H-GaSe (194) с параметрами $a = 3.750 \text{ \AA}$, $c = 15.995 \text{ \AA}$ (рисунок 3) [27]. Подобная гексагональная 2H-модификация (194) также характерна для соединений GaTe, InS и InSe [23]. Кристаллическая структура 2H-GaSe (187) относится к пространственной группе $P -6m2$ с гексагональной решёткой. Её параметры: $a = 3.754 \text{ \AA}$, $c = 15.945 \text{ \AA}$ [28].

Наиболее стабильные политипы $2H\text{-GaS}$ (194) и $2H\text{-GaSe}$ (187) получают путём сплавления эквимольных количеств простых веществ [29]. $2H\text{-GaSe}$ (194) может быть получен в качестве примеси при синтезе LaOGaSe_2 [27]. При давлениях выше 3.0 ГПа $2H\text{-GaS}$ (194) переходит в другую модификацию $2H\text{-GaS}$ (194, *hp*) или $\epsilon\text{-GaS}$ (рисунок 4). В этих условиях слои смещаются друг относительно друга вдоль оси a (рисунок 5). Параметры кристаллической решётки этой фазы: $a = 3.495 \text{ \AA}$, $c = 14.23 \text{ \AA}$ [30]. Как видно, параметр c гораздо более чувствителен к изменению давления.

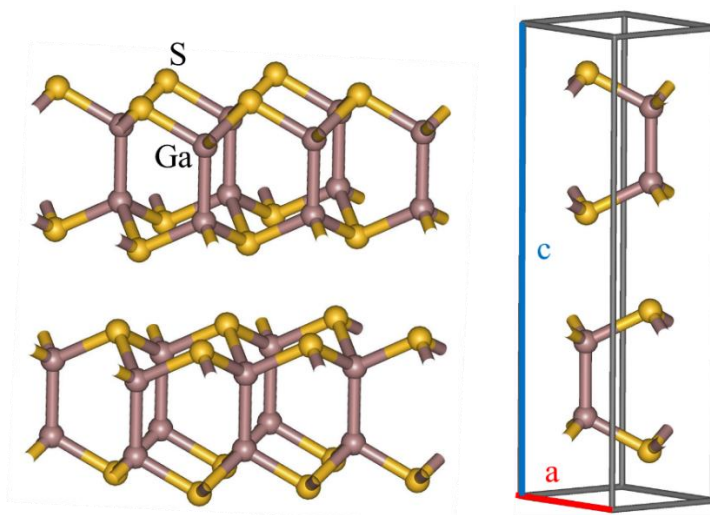


Рисунок 1 – Фрагмент кристаллической структуры $2H\text{-GaS}$ (194) и его элементарная ячейка.

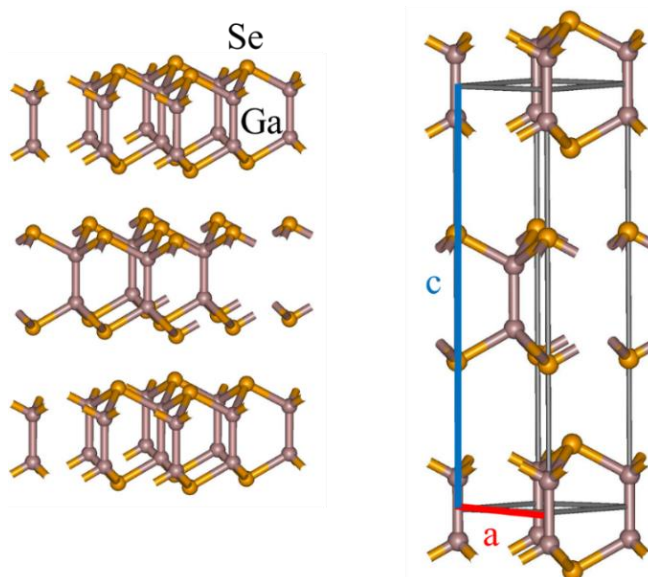


Рисунок 2 – Фрагмент кристаллической структуры $2H$ -фазы GaSe (187) и её элементарная ячейка.

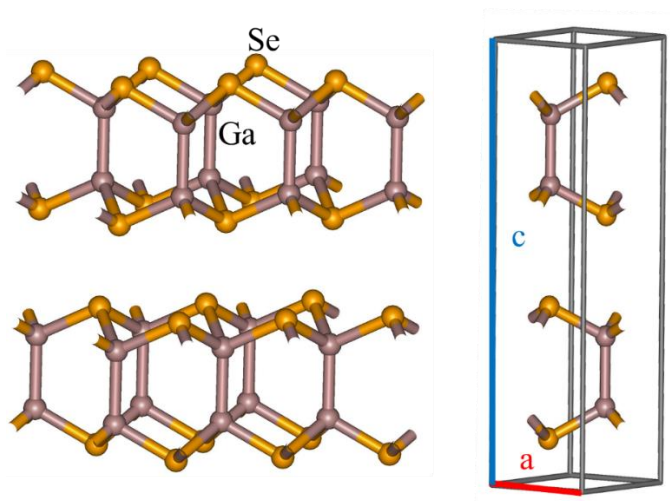


Рисунок 3 – Фрагмент кристаллической структуры $2H$ -GaSe (194) и его элементарная ячейка.

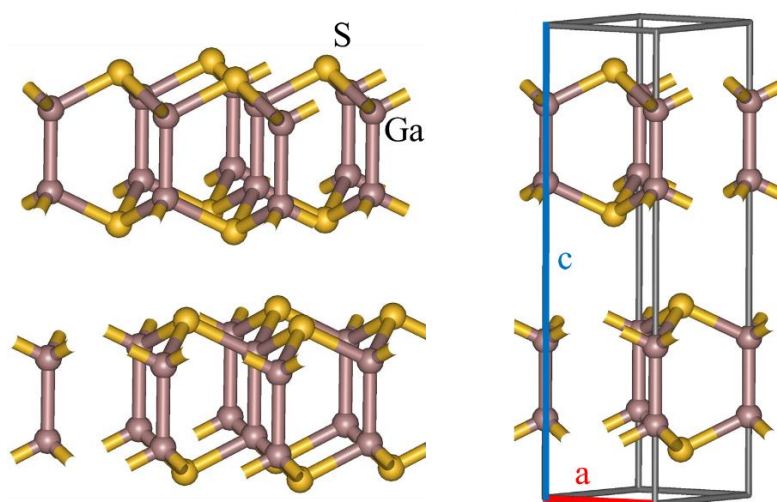


Рисунок 4 – Фрагмент кристаллической структуры $2H$ -фазы GaS (194, *hp*), устойчивой при высоких давлениях, и её элементарная ячейка.

Для селенида галлия известны ещё две гексагональные модификации с большим числом неэквивалентных слоёв: $4H$ -GaSe (плоскости А-В-А-С, рисунок 6) и $6H$ -GaSe (плоскости А-В-С-А-С-В) с пространственной группой $P 6_3/mmc$ (194). Параметры решётки: $a = 3.755 \text{ \AA}$, $c = 31.990 \text{ \AA}$ [31] и $a = 3.75 \text{ \AA}$, $c = 41.99 \text{ \AA}$ [32] для $4H$ - и $6H$ -GaSe соответственно.

Фаза $4H$ -GaSe получается в виде игольчатых кристаллов при вакуумной сублимации в кварцевых ампулах [28,31]. Фаза $6H$ -GaSe образуется в ходе кристаллизации переохлаждённого расплава [32].

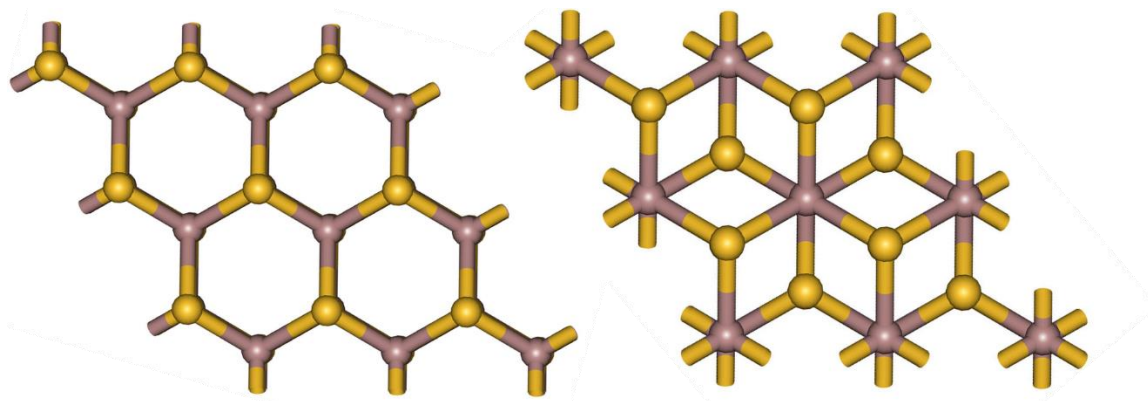


Рисунок 5 – Вид вдоль оси c на две различные модификации $2H$ -GaS 194 пространственной группы, устойчивые при нормальном давлении (слева) и давлении больше 3.0 ГПа (справа).

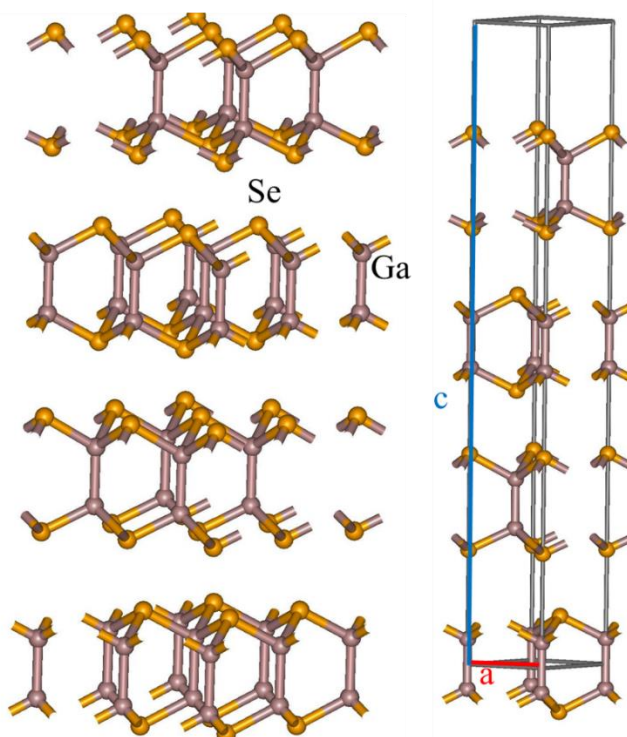


Рисунок 6 – Фрагмент кристаллической структуры $4H$ -GaSe (194) и его элементарная ячейка.

Помимо гексагональных, также существуют ромбоэдрические фазы $3R$ -GaS и $3R$ -GaSe пространственных групп $R\bar{3}m$ (166) и $R3m$ (160) соответственно [33–35] (рисунки 7 и 8), которые, однако, малоизучены. Параметры ромбоэдрической решётки в гексагональной установке: $a = 3.605 \text{ \AA}$, $c = 23.45 \text{ \AA}$ [33] и $a = 3.763 \text{ \AA}$, $c = 23.806 \text{ \AA}$ [34] для $3R$ -GaS (166) и $3R$ -GaSe (160) соответственно. В кристаллографической

гексагональной ячейке этих фаз наблюдаются три смещённых относительно друг друга монослоя (плоскости А-В-С).

Для получения фазы $3R\text{-GaS}$ (166) сплавлению подвергают смесь с соотношением галлия к сере 0.470–0.405:0.530–0.595; полученный расплав резко охлаждают [33]. В результате данного процесса целевой продукт $3R\text{-GaS}$ (166) как правило оказывается загрязнён Ga_2S_3 и $2H\text{-GaS}$ (194). Фаза $3R\text{-GaS}$ (166) является метастабильной и при экспозиции постепенно превращается в более стабильную фазу $2H\text{-GaS}$ (194). Чистый кристалл $3R\text{-GaSe}$ (160) удаётся получить при медленной возгонке $2H\text{-GaSe}$ (187) в вакууме [36].

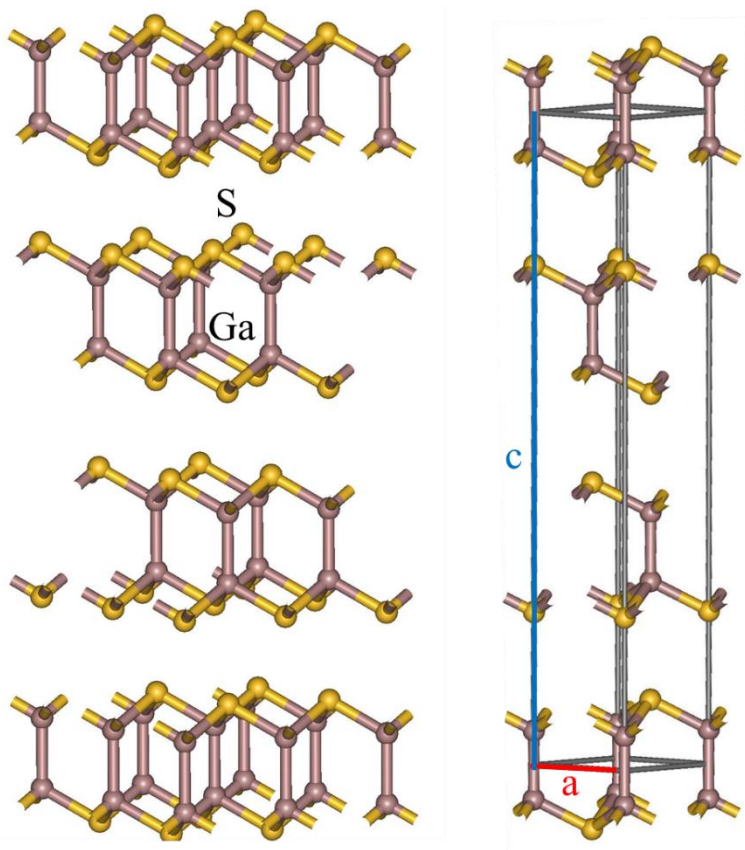


Рисунок 7 – Фрагмент кристаллической структуры $3R\text{-GaS}$ (166) и его элементарная ячейка.

Для моноселенида галлия также известны другие ромбоэдрические модификации: $9R$ -, $12R$ -, $15R$ -, $18R$ - и $21R$ - с пространственной группой $R\ 3m$ (160). Параметры решёток для них составляют: $a = 3.75 \text{ \AA}$ (для всех политипов $nR\text{-GaSe}$ где $n > 3$); $c = 71.73, 95.64, 119.55, 143.5$ и 167.44 \AA для $9R$ -, $12R$ -, $15R$ -, $18R$ - и $21R\text{-GaSe}$ (160) соответственно [32,37]. В этих соединениях слои не только смещены, но и, согласно

данным рентгеноструктурного анализа, повернуты друг относительно друга. К сожалению, авторы работы не проводили определения координат атомов, что делает невозможным визуализацию структур $6H$ - и nR - и определения типа слоя.

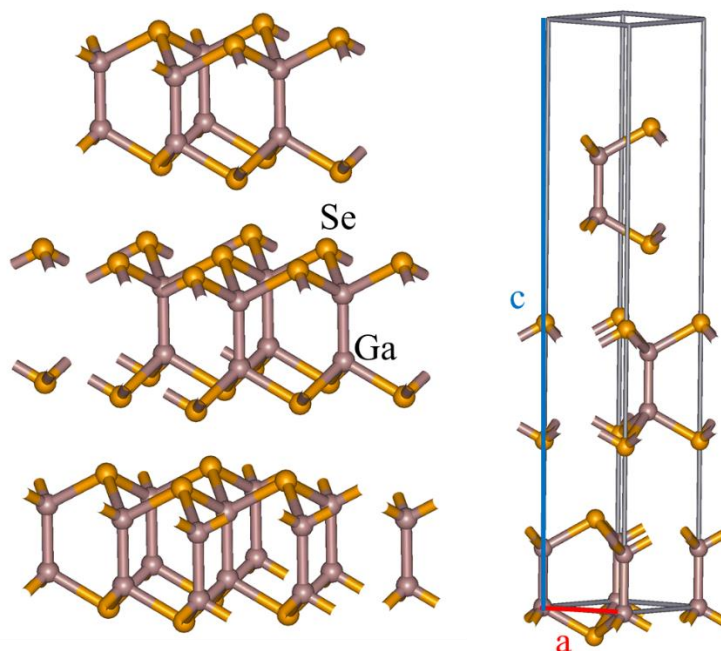


Рисунок 8 – Фрагмент кристаллической структуры $3R$ -GaSe (160) и его элементарная ячейка.

В литературе описан всего один метод получения фаз $6H$ -, $9R$ -, $12R$ -, $15R$ -, $18R$ - и $21R$ -GaSe (160) в виде смеси при медленной кристаллизации переохлаждённого расплава [32,37].

Так как обе поверхности каждого слоя образованы плотной упаковкой анионов S или Se, слои могут укладываться различными способами, что и приводит к существованию большого количества вышеописанных политипов GaS и GaSe.

Вне зависимости от фазы атомы Ga в каждом слое соединены как с атомами халькогена, так и другими атомами галлия. Между слоями наблюдаются слабые взаимодействия Ван-дер-Ваальса [26–28]. Вследствие того, что силы, связывающие атомы внутри слоя в ~ 100 раз интенсивнее тех, которые связывают слои [38], возникает анизотропия сил, которая в свою очередь порождает анизотропию оптических, электронных и оптоэлектронных свойств в подобных слоистых кристаллах.

Следует отметить, что слои, из которых состоят объёмные кристаллы $2H$ -GaSe (194), $2H$ -GaSe (187) и $3R$ -GaSe (160), идентичны по количеству атомов и одинаковы

по их расположению в пространстве (т.е. симметрии), в то время как расположение атомов в слоях объёмных кристаллов $2H$ -GaS (194) и $3R$ -GaS (166) различно (см. подробнее в параграфе и 2.2).

Халькогениды галлия (II) принадлежат к полупроводниковым материалам. Важнейшей характеристикой материалов такого типа является значение ширины запрещённой зоны E_g , главным образом и определяющее их практическое применение. Как видно из таблицы 1, значения E_g для сульфидов галлия (II) больше, чем для селенидов, как в случае прямого, так и непрямого электронного перехода. Примечательно, что ширина запрещённой зоны в случае GaSe практически не зависит от типа упаковки (см. также параграф 3.2 и 3.3). Для остальных фаз данные о значениях ширины запрещённой зоны отсутствуют.

Таблица 1 – Значения ширины запрещённой зоны E_g для некоторых фаз объёмных кристаллов GaX.

Фаза	E_g , эВ	
	Непрямой переход	Прямой переход
$2H$ -GaS (194)	2.53 [39]	3.04 [40]
$2H$ -GaSe (194)	—	2.05 [41]
$2H$ -GaSe (187)	2.01 [42]	2.02 [42]
$3R$ -GaSe (160)	2.09 [43]	—

Значение ширины запрещённой зоны кристалла GaSe разнообразных модификаций (2.01–2.09 эВ) соответствует диапазону электромагнитного излучения видимого спектра в красно-оранжевой области (593–616 нм соответственно), что обеспечивает наличие фотолуминесцентных свойств. Это значит, что при облучении видимым светом или ультрафиолетовым излучением кристаллов GaSe (или GaS) поток фотонов возбуждает валентные электроны кристалла: происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости и генерация дырок. После чего происходит процесс релаксации и электроны теряют свою энергию, достигают энергетических состояний на нижней границе зоны проводимости, где рекомбинируют с дырками. В

процессе рекомбинации происходит испускание фотонов, энергия которых примерно равна разнице в энергиях дна зоны проводимости и вершины валентной зоны (точное значение определяется по максимуму эмиссии). Рекомбинирующие электроны и дырки в $2H\text{-GaS}$ (194) с $E_g = 2.53$ эВ также способны генерировать видимый свет в синезелёной области с длиной волны ~ 490 нм. Длина генерируемого излучения напрямую зависит от состава кристалла, что открывает возможность создания эмиттеров видимого света в диапазоне от красного до синего цветов на основе твёрдых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ [44]. Длина и интенсивность этого излучения также может быть модифицирована с помощью различных примесных атомов, что было продемонстрировано на примере допирования матриц GaX редкоземельными металлами [45]. Методами квантовой химии было показано, что физическая адсорбция или хемосорбция различных газов также влияют на эти характеристики [20].

Эмиссия фотонов может быть индуцирована помещением кристаллов $2H\text{-GaS}$, $2H\text{-GaSe}$ или систем на их основе в электрическое поле (электролюминесценция) [46,47]. Вышеописанные свойства определяют применение халькогенидов галлия (II) как материалов для фоточувствительных детекторов и позволяют изготавливать из них детали для оптоэлектронных приборов [9–11].

Будучи эмиттером видимого света кристалл $2H\text{-GaSe}$ (187) при наложении внешнего электрического поля становится источником терагерцевого излучения в диапазоне 2.7–38.4 и 58.2–3540 мкм [48], что делает его перспективным материалом для использования в устройствах современной медицинской диагностики, терагерцевой спектроскопии и при идентификации химических веществ [49,50].

1.2 Свойства монослоёв GaS и GaSe

Ввиду отсутствия сильного межслоевого связывания возможно расщепление кристаллов халькогенидов галлия (II) на монослои, что позволит получать двупериодические (монослои, наноллисты) и однопериодические (нанотрубки, наностержни) наноразмерные структуры, которые могут обладать отличными от объёмных кристаллов физико-химическими свойствами. Так, техникой механического отшелушивания удалось получить ультратонкие, толщиной в несколько атомных слоёв, кристаллы $2H\text{-GaS}$ (194) (минимальная толщина 0.85 нм) и $2H\text{-GaSe}$ (187) (1 нм) на

композитной подложке Si/SiO₂ (рисунок 9) [51]. Воздействием ультразвука на порошок 2H-GaS (194) в изопропанол, гексане, диметилформамиде и других растворителях получены нанолиты GaS толщиной 50–1000 нм [17]. С помощью атомно-слоевого осаждения (ALD) из гексакис(диметиламино)дигаллия и сероводорода при температурах 125–225 °С был проведён синтез аморфных тонких плёнок GaS_x (x = 1.0–1.2) на поверхности кремния [19]. Аналогичным методом из Ga₂S₃ и Ga₂Se₃ были получены нанолиты монокалькогенидов GaS и GaSe, а также поверхностных соединений переменного состава GaSe_xS_{1-x} с шагом Δx = 0.1 [52]. По причине малой толщины получаемых такими методами плёнок и нанолитов, рентгеноструктурное исследование является невозможным. Вследствие чего, точное относительное расположение атомов в этих наноструктурах остаётся неизвестным.

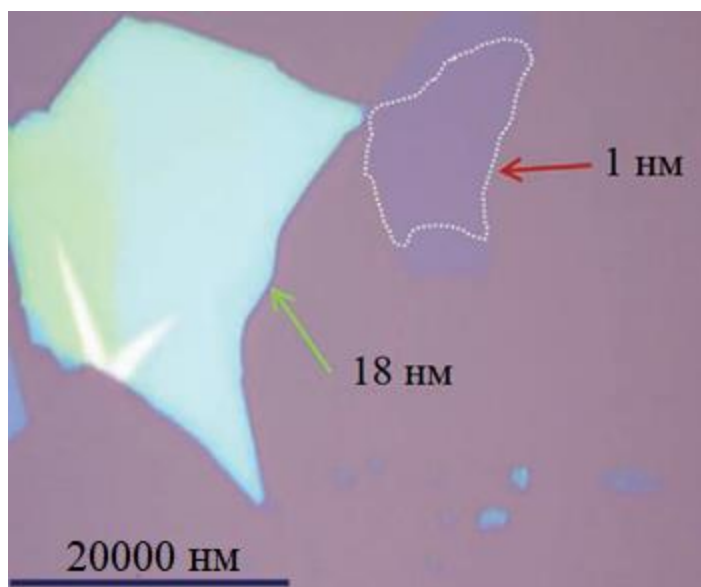


Рисунок 9 – Оптическое изображение ультратонкого кристалла GaS [51].

Для ряда монослоёв GaSe_xS_{1-x} с помощью метода катодоллюминесценции были определены величины ширины запрещённой зоны. Положение максимумов в нанометрах в пересчёте на энергию электронного перехода даёт информацию о величине E_g . Так, спектр катодоллюминесценции для изолированных монослоёв состоит из широкой полосы излучения от 300 до 500 нм с пиками от 3.3 эВ для GaSe (x = 1) до 3.4 эВ для GaS (x = 0) (рисунок 10). Как видно, монослои имеют гораздо более высокие значения ширины запрещённой зоны, чем кристаллы; для генерируемого излучения происходит гипсохромный сдвиг при переходе от кристаллов к монослоям, также E_g

монослоёв менее чувствительна к природе халькогена. Таким значениям ширины запрещённой зоны соответствует электромагнитное излучение в ультрафиолетовом диапазоне спектра.

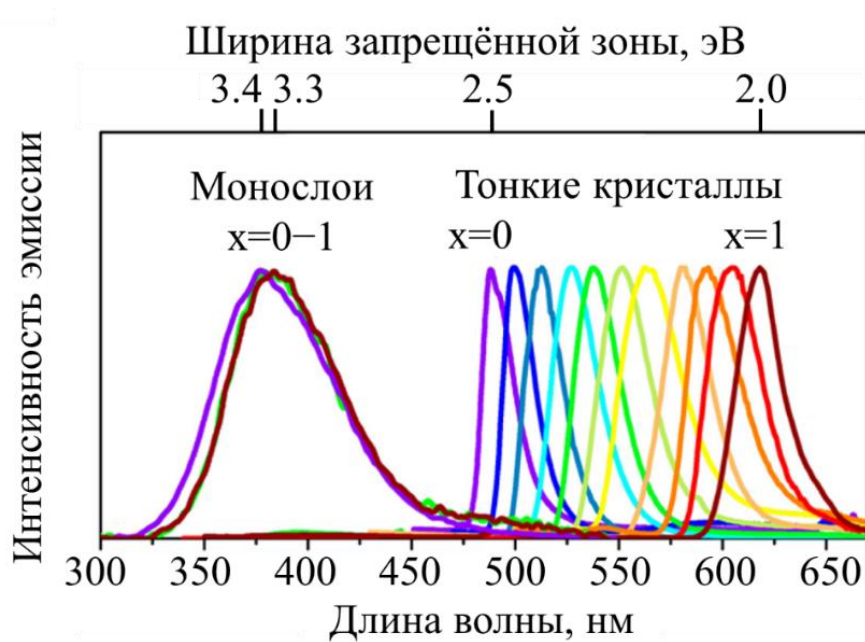


Рисунок 10 – Зависимость интенсивности эмиссии фотонов от длины волны для монослоёв и тонких кристаллов состава $\text{GaSe}_x\text{S}_{1-x}$ [52].

Электрохимические измерения показали, что тонкие плёнки GaS_x ($x = 1.0-1.2$) представляют собой перспективный материал для анода литий-ионного аккумулятора благодаря высокой удельной ёмкости и возможности многократного повторения цикла заряда-разряда [19]. Было показано, что нанолиты GaS могут использоваться в качестве электрокатализаторов для получения водорода [17,53]. Тонкие покрытия GaS и GaSe перспективны в качестве поглотителей излучения и излучателей для формирования выпрямляющего перехода в фотовольтаике [18]. Расчёты в рамках теории функционала плотности показали, что монослои GaS и GaSe могут применяться как газовые сенсоры и/или уловители различных токсичных (NH_3 , SO_2 , NO_2) и парниковых (CH_4 , H_2O , CO) газов [54–56]. Как и объёмные кристаллы, тонкие слои используются в качестве фотодетекторов (рисунок 11) [57].

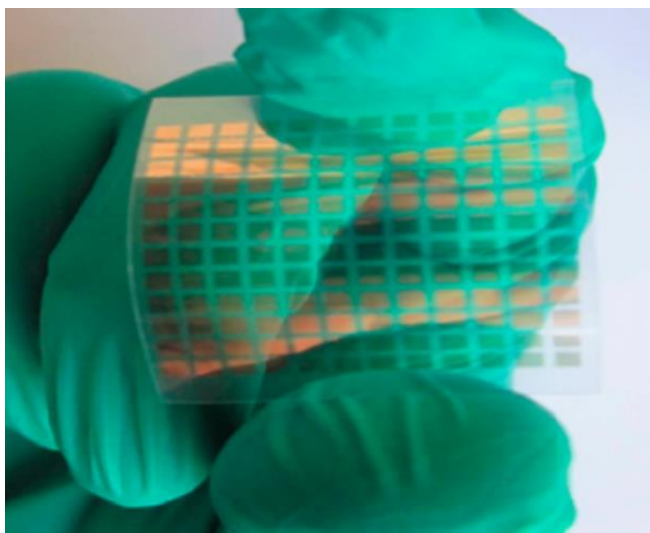


Рисунок 11 – Фотодетектор на основе нанолистов GaS на гибкой подложке из полиэтилентерефталата [57].

1.3 Свойства нанотрубок GaS и GaSe

Переход к наноразмерным однопериодическим структурам дает возможность получить принципиально новые, уникальные физико-химические свойства, которые прежде не наблюдались ни для объёмных кристаллов, ни для монослоёв халькогенидов галлия (II). В настоящее время нанотрубки на основе чистых халькогенидов галлия (II) могут быть получены только физическими методами: воздействием высоких температур или при помощи лазера. Так, многостенные нанотрубки GaS были получены отжигом при 500–850 °С объёмного кристалла $2H$ -GaS (194) в атмосфере аргона [58]. Полученные таким образом нанотрубки имеют диаметр 30–150 нм и длину порядка нескольких десятков нанометров (рисунок 12). Многостенные нанотрубки как сульфида, так и селенида галлия (II) также были получены воздействием лазерного излучения на порошки соответствующих гексагональных кристаллов в ди-*трет*-бутилдисульфиде, толуоле и *n*-октиламине в течение двух минут. Было показано, что сначала происходит расслоение частиц порошка на нанолисты, которые далее скручиваются в многостенные нанотрубки и фуллереноподобные структуры [59]. Диаметры полученных нанотрубок составляют в среднем 20 нанометров, нанотрубки полые, с диаметром полости ~5 нм. При этом межслоевое расстояние в получаемых нанотрубках составляет 3.15 Å и 3.46 Å для GaS и GaSe соответственно. При переходе

от объёмного кристалла к многостенной нанотрубке, этот параметр увеличивается всего на ~1.5%.

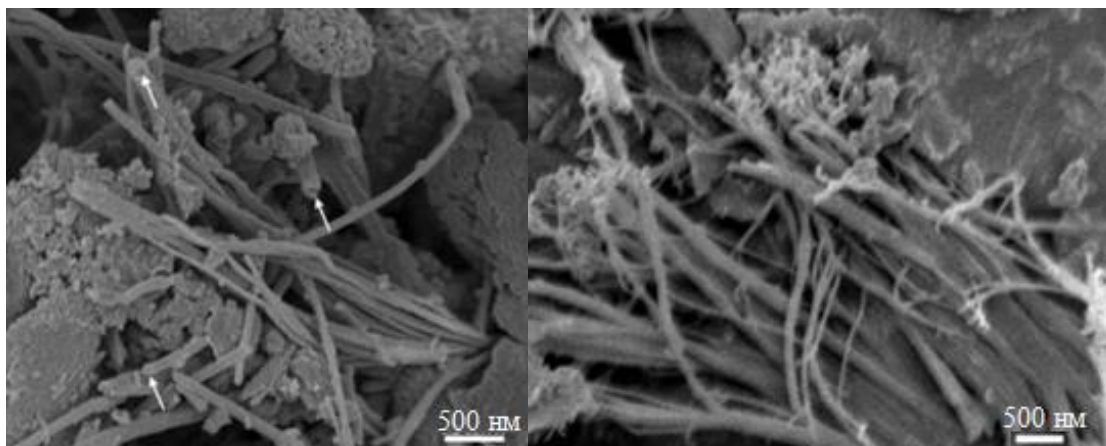


Рисунок 12 – Изображения многостенных нанотрубок GaS, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа [58]. Стрелками показаны открытые концы нанотрубок.

Химическими методами могут быть получены нанотрубки на основе GaX с включениями иных химических веществ. Так, в работе [22] был проведён синтез многостенных нанотрубок GaS и GaSe, в растворе додециламина и гексадециламина. Длинные молекулы аминов выступают в качестве направляющих матриц, которые контролируют рост нанотрубок и стабилизируют их структуру. В результате удаётся получить нанотрубки длиной от 100 до 500 нм для GaS, от 100 нм до 2 мкм для GaSe.

С применением вышеупомянутого метода ALD были получены тонкие покрытия GaS_x на одностенных углеродных нанотрубках (ОСНТ) [60]. В литературе также описан композиционный материал, состоящий из наностержней свинца, покрытых сульфидом галлия (II), который удалось получить медленным охлаждением расплава GaS [61].

Аналогично объёмным кристаллам и монослоям, многостенные нанотрубки GaS и GaSe являются полупроводниковыми материалами. Спектры фотолюминесценции для чистых нанотрубок GaS характеризуются максимумами интенсивности с длиной волны 451.8 нм, что соответствует значению $E_g = 2.74$ эВ (прямой переход) [58]. В свою очередь, значения ширины запрещённой зоны для нанотрубок сульфида и селенида галлия (II) с включениями аминов оказываются несколько больше: 2.92 и 3.5 эВ

(прямой переход) соответственно [22]. Примечательно, что в данном случае E_g оказывается больше для селенида галлия (II), чего не наблюдается для объёмных кристаллов и монослоёв. Вероятно, это явление связано с включением аминов в структуру нанотрубок.

Было показано, что нанотрубки GaX, стабилизированные аминами, в матрице углеродных ОСНТ, а также композитные материалы с плёнками GaS_x на углеродных ОСНТ могут применяться в качестве анодов для литий-ионных батарей, демонстрируя высокие значения ёмкости первичной разрядки для разных значений плотности тока [22,60].

В завершение следует отметить, что объём экспериментальных данных по наноструктурам на основе халькогенидов галлия (II) весьма мал, что связано со сложностями получения таких структур. Именно поэтому особое внимание многих исследователей сосредотачивается на теоретических исследованиях подобных систем.

2. Методическая часть

2.1 Выбор расчётной схемы

Квантовохимические расчёты для настоящей дипломной работы были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT), хорошо зарекомендовавшей себя в моделировании структуры и свойств твёрдых тел [62–64]. Полученные с её помощью результаты как правило хорошо согласуются с экспериментом и требуют относительно небольших затрат вычислительных ресурсов. В настоящей работе были использованы «гибридные» варианты метода DFT — в них обменная энергия рассчитывается с учётом «точного» выражения, полученного для метода Хартри-Фока (HF). Таким образом, общий вид функционала электронной плотности записывается как линейная комбинация вклада обмена электронов, полученного расчётом по методу Хартри-Фока, и вкладов обмена и корреляции электронов, полученных из теории функционала плотности (уравнение 1).

$$E_{total}^{hybrid} = (1-x)E_X^{HF} + xE_X^{DFT} + E_C^{DFT}, \quad (1)$$

где E_{total}^{hybrid} — общее значение полной энергии, полученное гибридным методом DFT, x — доля энергии HF в функционале, E_X^{HF} — вклад энергии обмена по HF, E_X^{DFT} — вклад энергии обмена в простом (негибридном) варианте DFT, E_C^{DFT} — вклад энергии корреляции в простом варианте DFT.

Расчёты проводились с использованием программного пакета CRYSTAL17 [65] в приближении КО ЛКАО, в котором кристаллические орбитали (КО) представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО). При этом непосредственно гауссовы атомные орбитали используются для построения функций Блоха, которые и образуют базис, учитывающий трансляционную симметрию КО.

На предварительной стадии работы осуществлялись тестовые расчёты с использованием различных гамильтонианов: B3LYP, M06, HSE06, PBE0, PBE+13%HF, которые успешно применяются в квантовой химии молекул и твёрдых тел и отличаются друг от друга вкладом энергии обмена по HF x и видами функционалов, описывающих энергии обменных E_X^{DFT} и корреляционных E_C^{DFT} взаимодействий в DFT.

Предварительные расчеты проводились с использованием нескольких атомных базисов: rob-DZVP (версия 2012 года) [66], rob-DZVP_rev2 (версия 2019 года) [67] и их аналога с 3-хкратно расщепленным набором валентных ζ -функций rob-TZVP (версия 2012 года) [66,68]. Перечисленные варианты атомных базисов специально создавались в [66–68] для расчёта твердотельных систем; показатели экспонент и коэффициенты сжатия этих базисов были оптимизированы с помощью программного пакета CRYSTAL, используемого в настоящей работе.

Учет невалентных взаимодействий, в частности, сил Ван-дер-Ваальса, которые связывают монослои друг с другом в объёмных кристаллах халькогенидов галлия (II), проводился посредством использования нескольких эмпирических выражений для вклада дисперсионных взаимодействий. Все они основаны на добавлении к энергии, полученной «чистым» или «гибридным» методом DFT, поправки E_{disp} , которая зависит от положения атомов рассчитываемой системы (уравнение 2).

$$E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{disp}, \quad (2)$$

где E_{DFT-D3} — полная энергия системы с учётом поправки на дисперсионные взаимодействия, E_{DFT} — полная энергия, рассчитанная в рамках метода DFT (чистого или гибридного), E_{disp} — энергия дисперсионных взаимодействий.

Выражение для поправки к энергии E_{disp} для двух частиц A и B может быть представлено уравнением 3:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{n=6,8} \sum_{A,B} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_d^n(R_{AB}^n), \quad (3)$$

где s_n — фактор масштабирования (зависит от используемого функционала), C_n^{AB} — усреднённый дисперсионный коэффициент n -ого порядка для пары атомов A - B , R_{AB} — межъядерное расстояние, а f_d — функция демпфирования/затухания [65].

Для учёта дисперсионных взаимодействий в CRYSTAL17 были использованы три версии метода: DFT-D2 — версия 2 [69], DFT-D3 с «нулевым затуханием» (zero-damping) [70] и DFT-D3 с затуханием по Беке-Джонсону (Becke-Johnson) [71] —

версии 3 и 4 соответственно. Между собой они отличаются методами расчёта коэффициента C_n^{AB} и видом функции f_d . Важно отметить, что не все варианты «корректировки дисперсионных взаимодействий» могут быть реализованы в последней версии CRYSTAL17 с функционалами M06 (возможна только «версия 3») и HSE06 (возможны «версия 3» и «версия 4»). Приближение DFT-D2 содержит больше эмпирических параметров, чем DFT-D3 и менее точно для большинства систем, поэтому в CRYSTAL17 оно реализуется только с наиболее широко используемыми функционалами (B3LYP, PBE, PBE0) и в программном коде отсутствуют возможность непосредственного расчёта коэффициентов C_n^{AB} и s_n .

Для суммирования вкладов в матрицу плотности по зоне Бриллюэна задавалась сетка k -точек в обратном пространстве по методу Монхорста-Пака [72]. Для объёмных гексагональных кристаллов $2H$ -GaX размер сетки составлял $16 \times 16 \times 4$, для примитивной ячейки ромбоэдрических кристаллов $3R$ -GaX — $16 \times 16 \times 16$, для *бета*- и *гамма*-монослоёв — 18×18 . Для нанотрубок типа «зигзаг» $(n, 0)$ одномерная сетка содержала 10 точек, а для типа «кресло» (n, n) — 18 точек. При расчёте двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов были применены строгие параметры точности расчёта: 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-18} . Критерий самосогласования по полной энергии при оптимизации геометрии составил 10^{-9} а.е., а при расчетах фононных свойств 10^{-10} а.е.

В рамках настоящей работы проводилась полная оптимизация постоянных кристаллической решётки и позиций атомов для исследуемых систем: объёмных кристаллов, монослоёв и нанотрубок. Постоянные решётки и координаты атомов оптимизировались до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение (СКО) величины градиента межатомных сил не становилось меньше 0.00003 а.е., а СКО смещения координат атомов — менее 0.0001 а.е. На основе полученной оптимизированной геометрии рассчитывались их физико-химические свойства.

Фононные частоты вычислялись в точке Γ пространства обратной решётки в рамках гармонического приближения методом «замороженных» фононов [73,74]. В этом методе рассчитываются частоты колебаний атомов в расширенной ячейке в результате вычисления первых производных аналитически заданных градиентов

атомных сил, которые возникают при смещении атома относительно его равновесного положения.

Первым этапом настоящей дипломной работы являлся поиск оптимального теоретического приближения, которое обеспечивало бы хорошее согласие с экспериментальными данными. В качестве эталонных величин были выбраны постоянные кристаллической решётки a и c , длина связи металл-металл $r(\text{Ga-Ga})$ и ширина запрещённой зоны E_g в слоистом кристалле сульфида галлия гексагональной модификации $2H\text{-GaS}$ (194) (таблица 2, приложения А и Б). Степень отклонения определялась как модуль разности значений, полученных из расчёта и из эксперимента, нормированный на экспериментальное значение. В результате некоторых расчётов переход электрона между валентной зоной и зоной проводимости был получен как прямой (происходящий без изменения импульса электрона: дно зоны проводимости и вершина валентной зоны расположены в одной точке зоны Бриллюэна), что при описании полупроводника $2H\text{-GaS}$ (194) не соответствует экспериментальным данным. Величина ширины запрещённой зоны для таких случаев в таблице 2 выделена подчёркиванием.

При выборе атомного базиса были учтены следующие обстоятельства. С одной стороны, используемый атомный базис должен с необходимой точностью передавать геометрию модельной системы, а также верно воспроизводить её физико-химические свойства, для чего он должен содержать достаточное количество функций для корректного описания распределения электронной плотности, с другой — он не должен иметь избыточное число базисных функций — иначе расчёт сложных систем, например, нанотрубок, количество атомов в ячейке которых составляет несколько сотен, потребует слишком больших вычислительных мощностей.

Таблица 2 – Рассчитанные значения (базис — rob-DZVP_rev2) параметров кристаллической решётки a и c , длин связи Ga-Ga r , среднего процента ошибки воспроизведения геометрических параметров $\delta_{\text{ср}}$, а также ширины запрещённой зоны E_g для объёмного кристалла $2H$ -GaS в сравнении с экспериментом.

	B3LYP	M06	PBE0	PBE+13%HF	HSE06	Эксперимент
без учёта дисперсионных сил						
a , Å	3.710	3.621	3.626	3.638	3.630	3.592 [26]
c , Å	16.495	15.577	16.139	16.288	16.111	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.482	2.468	2.461	2.463	2.464	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	3.8%	0.7%	1.9%	2.4%	1.9%	
E_g , эВ	<u>2.83</u>	3.06	3.21	2.59	2.54	2.53 [39]
с учётом дисперсионных сил по "версии 3"						
a , Å	3.680	3.609	3.603	3.617	3.617	3.592 [26]
c , Å	15.308	15.553	15.353	15.496	15.773	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.446	2.610	2.442	2.446	2.458	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	1.2%	0.5%	0.4%	0.3%	0.9%	
E_g , эВ	2.53	3.05	2.87	2.27	2.39	2.53 [39]
с учётом дисперсионных сил по "версии 4"						
a , Å	3.628	не может быть реализовано в CRYSTAL17	3.582	0.596	3.582	3.592 [26]
c , Å	15.198		15.296	15.393	15.257	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.438		2.443	2.443	2.443	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	1.1%		0.6%	0.3%	0.6%	
E_g , эВ	2.64		2.85	2.27	2.19	2.53 [39]

При использовании базиса rob-DZVP (версия 2012 г.) в некоторых случаях сходимость при оптимизации геометрии достигалась только при увеличении порядка мультипольного разложения интегралов кулоновского взаимодействия со значения по умолчанию 4 до 6 при одновременном уменьшении величины «шага» для атомных смещений при изменении геометрии (ключевые слова TRUSRADIUS и MAXTRADIUS) — результаты подобных расчётов выделены курсивом (см. приложения А и Б).

Такой подход ощутимо увеличивает время расчёта, что делает использование указанного выше базиса нежелательным для рассматриваемой системы. Наиболее точные результаты рассчитанных параметров геометрии кристаллической фазы 2H-GaS (194) по сравнению с экспериментом были получены при использовании атомных базисов rob-TZVP и rob-DZVP_rev2. Последний имеет меньший набор ζ -функций при схожей точности вычислений, что сокращает время расчетов.

Силы Ван-дер-Ваальса, связывающие слои в кристалле, были включены в расчёт с помощью полуэмпирической поправки — «коррекции дисперсионных взаимодействий». Как было неоднократно показано, её использование улучшает точность передачи параметров структуры слоистых кристаллов и наноструктур на их основе [75–77]. Как следует из таблицы 2, включение этой поправки в расчёт как в виде «версии 3», так и «версии 4» для всех функционалов снижает рассчитанное значение параметра кристаллической решётки c , обеспечивая лучшее согласие с экспериментальным значением, полученным методом рентгеноструктурного анализа [26]. Однако «версия 4» переоценивает вклад дисперсионных сил в вышеупомянутой модельной системе, занижая значение параметра c в среднем на 0.2 \AA относительно эксперимента, поэтому дальнейшие расчеты проводились с использованием «версии 3» DFT-D3 (zero-damping). При использовании коррекции дисперсионных взаимодействий по «версии 2» сходимость не была достигнута во всех возможных случаях даже при использовании вышеописанных модификаций расчёта, поэтому эти данные отсутствуют в таблице 2 и приложениях А и Б.

В работе Кузьмина с соавторами [78] было найдено, что гамильтониан PBE+13%HF даёт хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом

при квантовохимическом моделировании структуры, электронных и фононных свойств неорганических соединений. В настоящей работе также было установлено, что геометрия $2H$ -GaS (194) и $2H$ -GaSe (194) и (187) хорошо воспроизводится при использовании указанного гамильтониана.

Как было показано ранее [79], большинство негибридных функционалов занижают рассчитанные с их использованием значения ширины запрещённой зоны, в настоящей работе это наблюдается при использовании функционала PBE. Функционалы M06 и PBE0, как видно из таблицы 2, дают завышенные значения ширины запрещенной зоны, превышающие экспериментальные на 0.35–0.50 эВ. При уменьшении доли обмена по HF с использованием PBE+13%HF значение ширины запрещённой зоны уменьшается на 0.4 эВ в среднем по сравнению с PBE0 (содержащий 25%HF) при фиксированном базисе и одинаковых версиях дисперсионной поправки. Получаемые таким образом значения оказываются несколько ниже экспериментальных.

Таким образом, на основании сопоставления точности воспроизведения геометрии модельной системы и значений ширины запрещённой зоны в качестве расчётной схемы для описания одноэлектронных состояний в объёмных кристаллах, монослоях и нанотрубках халькогенидов галлия (II) был выбран валентно-расщеплённый полноэлектронный базис гауссовых орбиталей rob-DZVP_rev2 версии 2019 года с удвоенным набором валентных функций и добавлением поляризационных функций, адаптированный для расчёта твердотельных систем [67], обменно-корреляционный функционал PBE с 13% обменной энергии по Хартри-Фоку с коррекцией дисперсионных взаимодействий DFT-D3 с нулевым демпфированием. Выбранный вариант с высокой точностью воспроизводит экспериментальные значения параметра кристаллической решётки c , а также длину связи металл-металл $r(\text{Ga-Ga})$. Последнее обстоятельство представляется особенно важным, так как зачастую подобные связи плохо моделируются методами квантовой химии. Отклонение величин c и $r(\text{Ga-Ga})$ от эксперимента составляет 0.2% и 0.1% соответственно.

2.2 Выделение монослоёв и сворачивание их в нанотрубки

Для получения структуры *бета*-монослоёв из гексагональных кристаллов $2H$ -GaX пространственной группы 194 ($P6_3mtc$) был выделен слой, содержащий 4 атомные плоскости, параллельные кристаллографической плоскости (001). Слоевая группа полученных монослоёв $P-6m2$ (78). Оптимизированные структуры *бета*-монослоёв моносульфида и моноселенида галлия представлены на рисунках 13 и 14. Аналогичным образом была выделена структура *гамма*-монослоя GaS из $3R$ -фазы GaS (166). Слоевая группа выделенного *гамма*-монослоя — $P-3m1$ (72). Структура представлена на рисунке 15.

Для получения геометрии *гамма*-монослоя GaSe, предварительно была смоделирована и оптимизирована геометрия кристалла гипотетической модификации $3R$ -GaSe (166). В качестве исходных величин использовались кристаллографические данные реально существующих фаз: координаты атомов Ga и S в долях векторов трансляции фазы $3R$ -GaS (166) [33] и параметры решётки для фазы $3R$ -GaSe (160) [34], пространственная группа которой является подгруппой группы 166. После этого по вышеописанной методике из кристалла был выделен *гамма*-монослой GaSe (рисунок 16). Его слоевая группа совпадает со слоевой группой *гамма*-монослоя GaS.

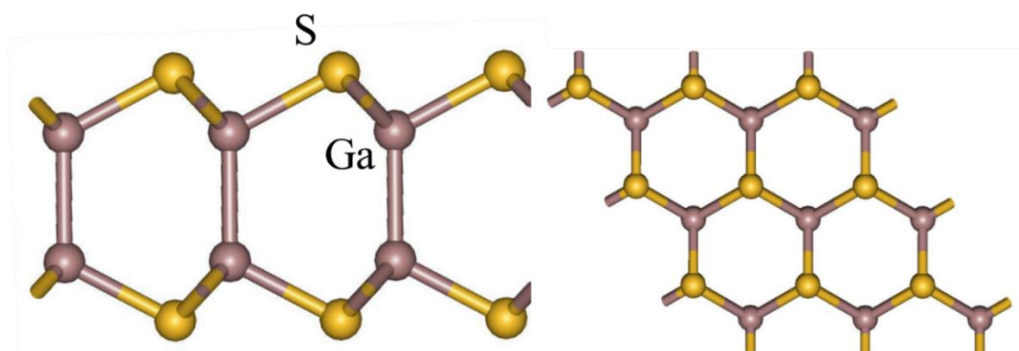


Рисунок 13 – Оптимизированная структура *бета*-монослоя GaS: вид сбоку в направлении $[100]$ (слева) и вид сверху в направлении $[001]$ (справа).

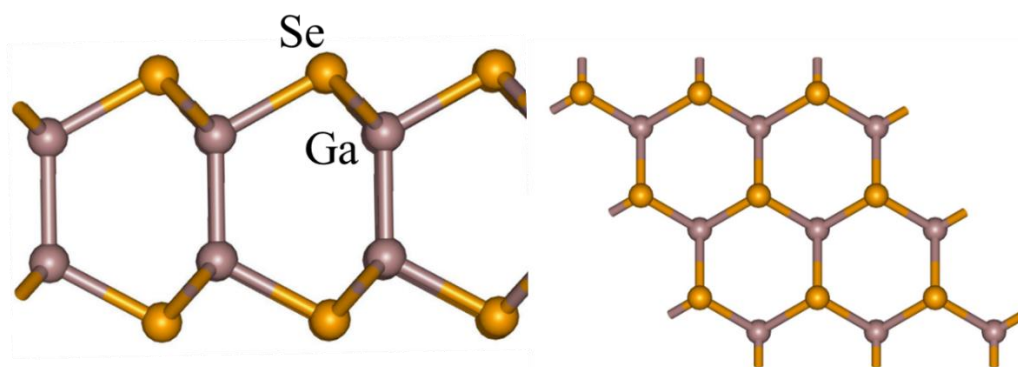


Рисунок 14 – Оптимизированная структура *бета*-монослоя GaSe: вид сбоку в направлении [100] (слева) и вид сверху в направлении [001] (справа).

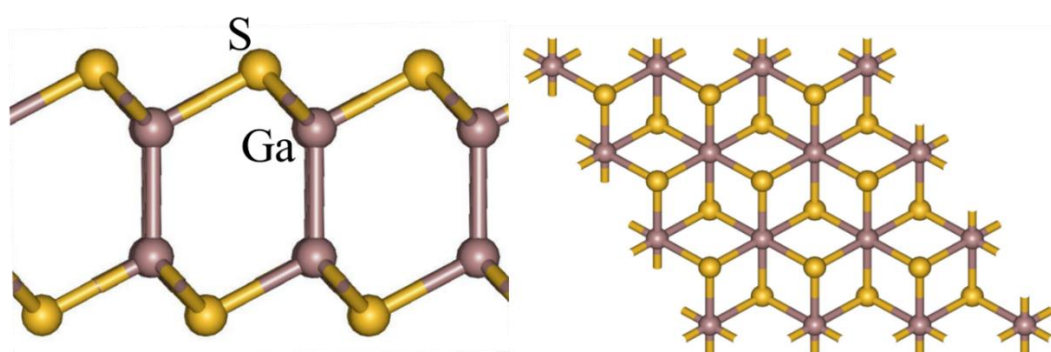


Рисунок 15 - Оптимизированная структура *гамма*-монослоя GaS: вид сбоку в направлении [100] (слева) и вид сверху в направлении [001] (справа).

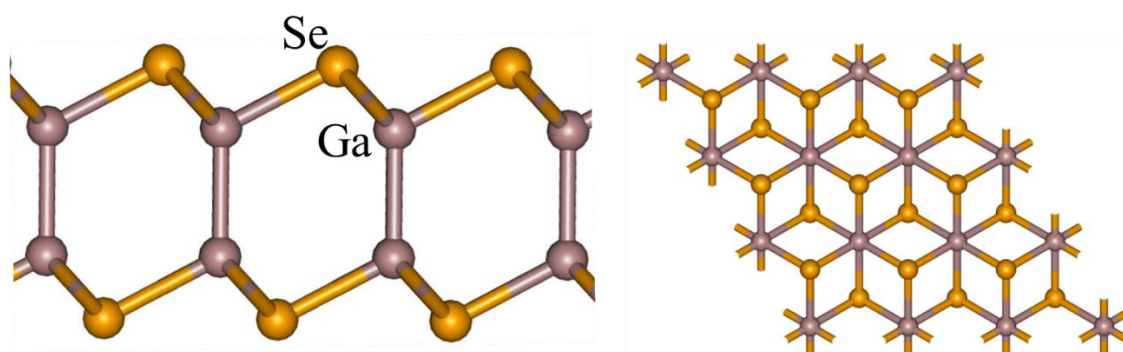


Рисунок 16 - Оптимизированная структура *гамма*-монослоя GaSe: вид сбоку в направлении [100] (слева) и вид сверху в направлении [001] (справа).

Полученные *бета*- и *гамма*-монослои далее были свёрнуты в соответствующие нанотрубки посредством инструментов, предоставляемых программой CRYSTAL17 [65]. Структуры подобных нанотрубок классифицируется с помощью индексов хиральности (n_1, n_2) . Для этого нанотрубки представляются как

цилиндрические объекты, полученные сворачиванием периодических кристаллических слоёв [80,81]. Сворачивание слоёв описывается с помощью вектора трансляции $\vec{T} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$ и вектора хиральности $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$, где коэффициенты n_1 , n_2 , l_1 , l_2 — целые числа. Направление векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 для рассматриваемых монослоёв указано на рисунках 17 и 18. Векторы \vec{R} и \vec{T} ортогональны и вместе с ортом оси z монослоя образуют правую тройку векторов, поэтому для однозначного задания этих векторов требуется одна пара чисел (n_1, n_2) . Поскольку нанотрубки относятся к однопериодическим объектам, трансляционная симметрия в них имеется лишь в одном направлении, совпадающем с направлением вектора \vec{T} . В настоящей работе проведены расчёты так называемых ахиральных нанотрубок с высокой симметрией, для которых либо $n_1 = n_2$ — тип «кресло» (n, n) , либо $n_2 = 0$ — тип «зигзаг» $(n, 0)$. Структура нанотрубки GaS типа «кресло» $(16, 16)$ представлена на рисунках 19 и 20.

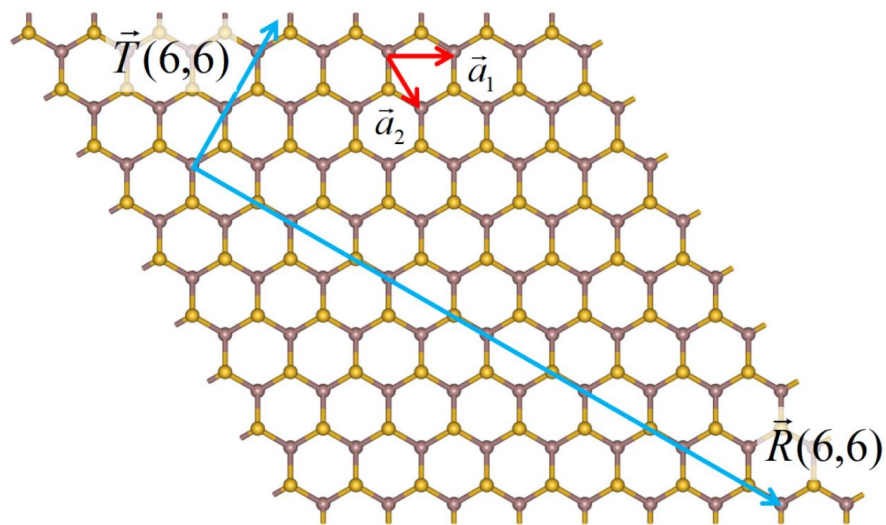


Рисунок 17 – Расположение векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 ; вектор трансляции \vec{T} и вектор хиральности \vec{R} для нанотрубки GaS $(6, 6)$, получаемой сворачиванием *бета*-монослоя.

Диаметр нанотрубок рассчитывался как сумма расстояний от центра трубки до внутренней и до внешней поверхностей, образованных атомами халькогена (уравнение 4, рисунок 21):

$$d = \frac{2r_{\min} + 2r_{\max}}{2} = r_{\min} + r_{\max}, \quad (4)$$

где d — искомый диаметр, r_{\min} и r_{\max} — расстояния от центра до ближайшего атома халькогена и от центра до наиболее удалённого атома халькогена соответственно.

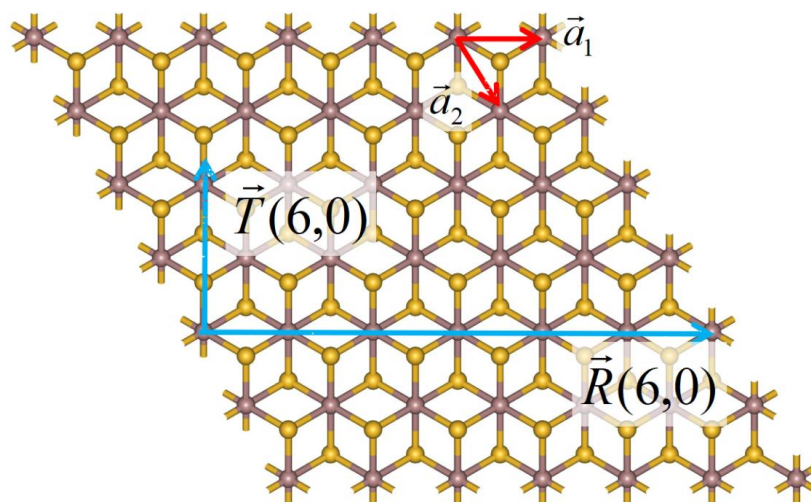


Рисунок 18 – Расположение векторов \vec{a}_1 и \vec{a}_2 ; вектор трансляции \vec{T} и вектор хиральности \vec{R} для нанотрубки GaS (6, 0), получаемой сворачиванием *гамма*-монослоя.

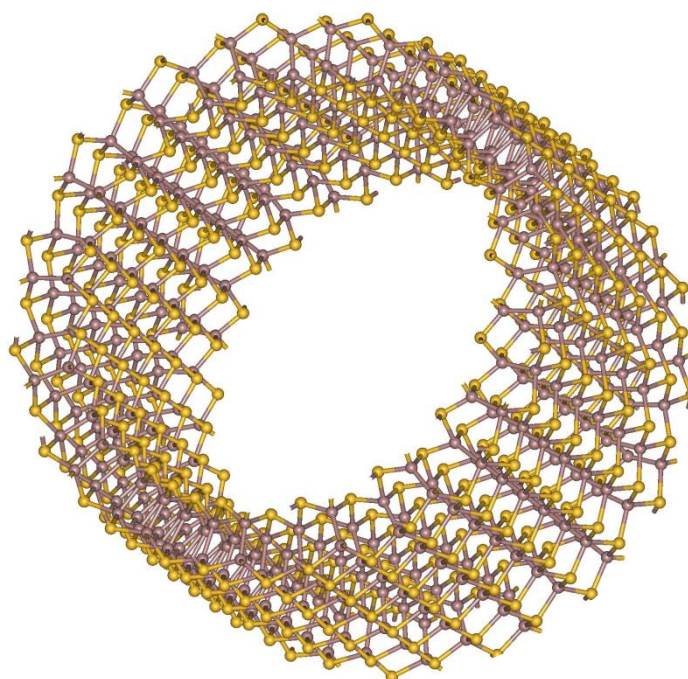


Рисунок 19 – Структура нанотрубки GaS (16, 16), полученной сворачиванием *бета*-монослоя.

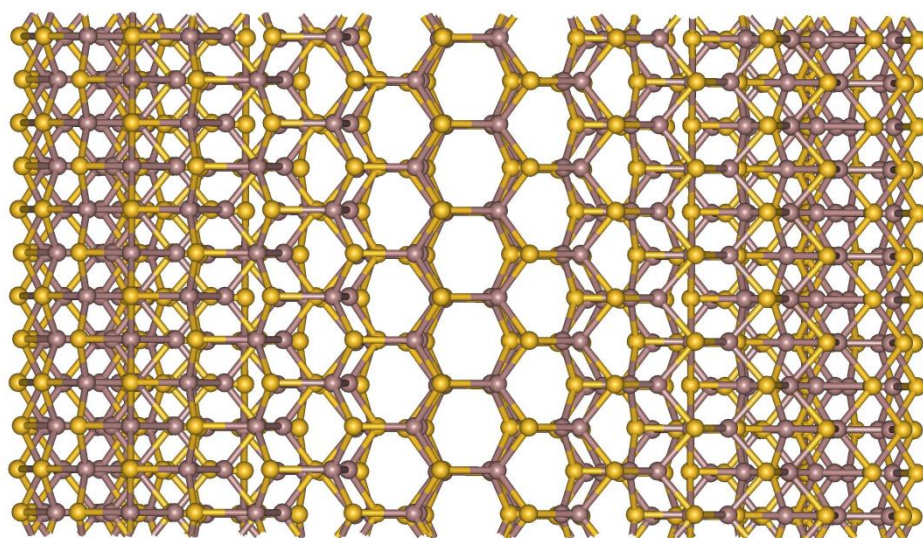


Рисунок 20 – Структура нанотрубки GaS (16, 16), полученной сворачиванием *бета*-монослоя (вид перпендикулярно вектору трансляции \vec{T}).

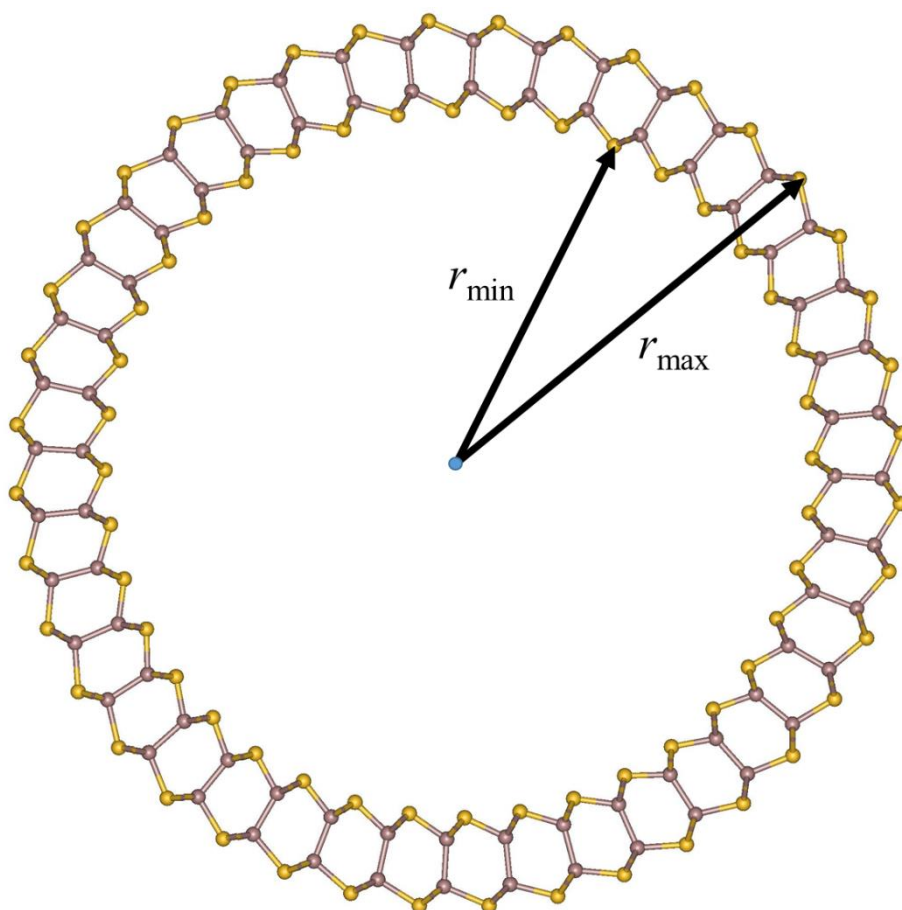


Рисунок 21 – Определение среднего диаметра d нанотрубки: $d = r_{\min} + r_{\max}$.

3. Обсуждение результатов

3.1 Структурные, энергетические и фононные свойства объёмных кристаллов

Оптимизация геометрии и расчёт физико-химических свойств объёмных кристаллов сульфида и селенида галлия (II) в $2H$ - и $3R$ -модификациях (таблицы 3, 4 и 5) были произведены с использованием выбранной расчётной схемы. Примечательно, что результаты проведённых расчётов не только хорошо согласуются с экспериментом, но и существенно лучше воспроизводят постоянную решётки c и значение ширины запрещённой зоны E_g , чем другие теоретические расчеты. Этого удалось добиться с помощью тщательного выбора базиса, дисперсионной поправки и гибридного варианта метода DFT. Так, в таблице 3 для сравнения приведены результаты расчетов Wickramaratne с совт. [82], выполненных в рамках теории функционала плотности на основе функционала PBE с использованием базиса плоских волн по программе VASP.

Таблица 3. Рассчитанные значения (pob-DZVP_rev2, PBE+13%HF, DFT-D3) параметров кристаллической решётки a и c , длин связей $r(\text{Ga-Ga})$ и $r(\text{Ga-X})$, величин ширины запрещённой зоны E_g для объёмных кристаллов $2H\text{-GaX}$ с пространственной группой 194 в сравнении с экспериментальными данными и результатами расчета [82].

Параметры кристалла	$2H\text{-GaS}$ (194)			$2H\text{-GaSe}$ (194)		
	Эта работа	PBE [82]	Эксперимент	Эта работа	PBE [82]	Эксперимент
a , Å	3.617	3.630	3.592 [26]	3.773	3.755	3.750 [27]
c , Å	15.496	15.701	15.465 [26]	16.006	15.898	15.995 [27]
$r(\text{Ga-X})$, Å	2.367		2.332 [26]	2.478		2.453 [27]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.446		2.449 [26]	2.437		2.444 [27]
E_g , эВ	2.27	1.67	2.53 [39]	1.98	0.87	<u>2.05</u> [41]

Таблица 4. Рассчитанные значения параметров кристаллической решётки a и c , длин связей $r(\text{Ga-Ga})$ и $r(\text{Ga-X})$, величин ширины запрещённой зоны E_g для объёмного кристалла $2H\text{-GaSe}$ с пространственной группой 187 в сравнении с экспериментальными данными.

Параметры кристалла	$2H\text{-GaSe}$ (187)	
	Эта работа	Эксперимент
$a, \text{Å}$	3.775	3.743 [28]
$c, \text{Å}$	15.977	15.919 [28]
$r(\text{Ga-X}), \text{Å}$	2.479	2.469 [28]
$r(\text{Ga-Ga}), \text{Å}$	2.437	2.388 [28]
$E_g, \text{эВ}$	1.97	2.01 [42]

Таблица 5 – Рассчитанные значения параметров кристаллической решётки a и c , длин связей $r(\text{Ga-Ga})$ и $r(\text{Ga-X})$, величины ширины запрещённой зоны E_g для объёмных кристаллов $3R\text{-GaX}$ в сравнении с экспериментом.

Параметры кристалла	$3R\text{-GaS}$ (166)		$3R\text{-GaSe}$ (160)	
	Эта работа	Эксперимент [33]	Эта работа	Эксперимент
$a, \text{Å}$	3.629	3.605	3.776	3.763 [34]
$c, \text{Å}$	23.16	23.45	23.964	23.806 [34]
$r(\text{Ga-X}), \text{Å}$	2.370	2.347	2.479	2.381 [34]
$r(\text{Ga-Ga}), \text{Å}$	2.441	2.472	2.437	2.474 [34]
$E_g, \text{эВ}$	2.35	-	1.95	2.089 [43]

Ввиду того, что ромбоэдрическая фаза GaS метастабильна и малоизучена, экспериментальное определение ширины запрещённой зоны не проводилось, однако можно предположить, что E_g для $3R\text{-GaS}$ (166) близка к таковой для $2H\text{-GaS}$ (194), как

это наблюдается для селенида. Действительно, проведённые в рамках настоящей работы квантовохимические расчёты показали, что значение параметра E_g практически не изменяется при переходе от $2H$ - к $3R$ -фазе как в случае сульфидов, так и селенидов галлия (II) (таблица 5). Хотя атомная структура объёмных кристаллов $3R$ -GaX передана верно, следует отметить, что рассчитанные геометрические параметры для этих фаз немного хуже согласуются с экспериментом; возможно, потому что в качестве модельной системы при поиске расчётной схемы использовалась гексагональная фаза $2H$ -GaS (194). Для всех рассчитанных объёмных фаз различия в длинах связей Ga-Ga составляют сотые доли ангстрема (что сопоставимо с погрешностью расчёта). То, что параметры этой ковалентной связи практически не зависят от атома халькогена, было показано при рентгеноструктурном анализе твёрдых растворов $2H$ -GaS_xSe_{1-x} [83].

Энергии образования ромбоэдрических фаз $3R$ -GaX из гексагональных были рассчитаны с использованием уравнения 5 и составили +0.752 кДж/моль для $3R$ -GaS (166) и +0.749 кДж/моль для $3R$ -GaSe (160).

$$E_{form} = \frac{E_{3R-bulk}}{N_{3R-bulk}} - \frac{E_{2H-bulk}}{N_{2H-bulk}}, \quad (5)$$

где $E_{3R-bulk}$ — полная энергия объёмного кристалла $3R$ -GaX на элементарную ячейку, $N_{3R-bulk}$ — количество формульных единиц в элементарной ячейке $3R$ -GaX, $E_{2H-bulk}$ — полная энергия наиболее устойчивой гексагональной фазы $2H$ -GaX на элементарную ячейку, $N_{2H-bulk}$ — количество формульных единиц в элементарной ячейке гексагональной фазы.

Из таблиц 6 и 7 видно, что рассчитанные частоты и симметрии фононных мод в центре зоны Бриллюэна (точка Γ) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, которые были получены из инфракрасных спектров (ИК) и спектров комбинационного рассеяния света (КР), причем точность моделирования для более низких значений частот ($< 75 \text{ см}^{-1}$) выше. Частоты первых трех (акустических) мод равны нулю.

Воспроизведение экспериментальных фононных частот на этапе исследования объёмных кристаллов позволяет считать адекватным и уместным анализ фононных

свойств монослоёв и нанотрубок на основе халькогенидов галлия (II), который может предоставить информацию о локальной устойчивости подобных наноструктур.

Таблица 6 – Рассчитанные фононные частоты объёмного кристалла $2H\text{-GaS}$ (194) в сравнении с экспериментальными спектрами КР и ИК, активность частот в инфракрасном спектре (ИК) и спектре комбинационного рассеяния света (КР).

Моды	Частоты, см^{-1}		Неприводимые представления	Активность частот в спектре	
	Эта работа	Эксперимент [84]		ИК	КР
4–5	24.3	22	E_{2g}		+
6	52.0		B_{1g}		
7–8	66.9		E_{2u}		
9–10	70.0	74	E_{1g}		+
11	189.0		B_{2u}		
12	201.5	190	A_{1g}		+
13–14	296.6		E_{2u}		
15–16	298.2	294.1	E_{1g}		+
17–18	303.5	305*	E_{1u}	+	
19–20	304.9	298	E_{2g}		+
21	331.2		A_{2u}	+	
22	353.1		B_{1g}		
23	379.3		B_{2u}		
24	382.1	380	A_{1g}		+

*Частоты колебаний в ИК-спектре [85]

Таблица 7 – Рассчитанные фононные частоты объёмного кристалла 2H-GaSe (187) в сравнении с частотами пиков спектров КР и ИК, активность частот.

Моды	Частоты, см ⁻¹		Неприводимые представления	Активность частот в спектре	
	Эта работа	Эксперимент [86,87]		ИК	КР
4-5	22.5	19.3	E'	+	+
6	43.6		A ₂ "	+	
7-8	53.4	56.9	E"		+
9-10	57.0	59.1	E"		+
11	131.8	134.0	A ₁ '		+
12	142.2		A ₁ '		+
13-14	213.1		E"		+
15-16	214.7	213.0	E"		+
17-18	220.8		E'	+	+
19-20	222.2		E'	+	+
21	243.9	237*	A ₂ "	+	
22	254.7		A ₂ "	+	
23	327.4		A ₁ '		+
24	328.2		A ₁ '		+

*Частоты колебаний в ИК-спектре [88]

3.2. Структурные, энергетические и фононные свойства монослоёв

Оптимизированные монослои сохраняют симметрию монослоёв, непосредственно выделенных из объёмных кристаллов (таблицы 8 и 9). Сохранение природы химических связей Ga–X и Ga–Ga при переходе от объёмного кристалла к монослою отлично иллюстрирует карта распределения электронной плотности (приложение В).

В качестве критерия устойчивости монослоёв были рассчитаны энергии их образования относительно наиболее стабильных гексагональных фаз (уравнение 6).

$$E_{form} = \frac{E_{monolayer}}{N_{monolayer}} - \frac{E_{2H-bulk}}{N_{2H-bulk}}, \quad (6)$$

где $E_{monolayer}$ — полная энергия монослоя на примитивную ячейку, $N_{monolayer}$ — количество формульных единиц в примитивной ячейке монослоя, $E_{2H-bulk}$ — полная энергия наиболее устойчивой гексагональной фазы $2H-GaX$ на элементарную ячейку, $N_{2H-bulk}$ — количество формульных единиц в элементарной ячейке гексагональной фазы.

Таблица 8 – Рассчитанные значения параметра кристаллической решётки a , длин связей $r(\text{Ga-Ga})$ и $r(\text{Ga-S})$, величины ширины запрещённой зоны E_g бета- и гамма-монослоёв GaS и соответствующих объёмных кристаллов, а также энергии образования монослоёв и объёмной фазы $3R-GaS$ (166) E_{form} из фазы $2H-GaS$ (194).

Параметры структуры	β -монослой	$2H-GaS$ (194)	γ -монослой	$3R-GaS$ (166)
$a, \text{Å}$	3.622	3.617	3.634	3.630
$r(\text{Ga-S}), \text{Å}$	2.371	2.367	2.374	2.370
$r(\text{Ga-Ga}), \text{Å}$	2.450	2.446	2.445	2.440
$E_g, \text{эВ}$	3.30	2.27	3.46	2.35
$E_{form}, \text{кДж/моль}$	12.7	0	13.5	0.75

Проведённые расчёты показывают, что переход от объёмных кристаллов к соответствующим монослоям сопровождается значительным увеличением ширины

непрямых запрещённых зон, что наблюдается в эксперименте и связано с так называемым квантовым ограничением (quantum confinement) [52]. Как указывалось ранее в обзоре литературы, при рекомбинации электронов и дырок в монослоях происходит эмиссия квантов электромагнитного излучения в ультрафиолетовом диапазоне.

Переход от объёмных кристаллов к монослоям не нарушает закономерности убывания значения ширины запрещённой зоны при замене атома халькогена с серы на селен. Рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными для монослоёв GaS и GaSe (3.4 и 3.3 эВ соответственно), измеренными с помощью спектров катодоллюминесценции [52].

Таблица 9 – Рассчитанные значения параметра кристаллической решётки a , длин связей $r(\text{Ga-Ga})$ и $r(\text{Ga-Se})$, величины ширины запрещённой зоны E_g *бета*- и *гамма*-монослоёв GaSe и соответствующих объёмных кристаллов (фаза $3R\text{-GaSe}$ – гипотетическая), а также энергии образования монослоёв и объёмной фазы $3R\text{-GaSe}$ (166) E_{form} из фазы $2H\text{-GaSe}$ (187).

Параметры структуры	β -монослой	$2H\text{-GaSe}$ (194)	γ -монослой	$3R\text{-GaSe}$ (166)
a , Å	3.774	3.773	3.785	3.786
$r(\text{Ga-S})$, Å	2.482	2.478	2.485	2.481
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.440	2.437	2.434	2.432
E_g , эВ	3.11	1.98	3.11	1.92
E_{form} , кДж/моль	11.8	0.17	12.6	0.75

Рассчитанные значения энергии образования монослоёв положительны для всех исследованных халькогенидов, что указывает на термодинамически невыгодный характер процесса образования монослоёв из соответствующих объёмных кристаллов. Рассчитанные значения энергии образования показывают, что *бета*-монослои энергетически немного более выгодны, чем соответствующие *гамма*-монослои. Также, образование монослоёв GaSe требует меньших затрат энергии, чем образование монослоёв GaS.

В рамках данной работы были вычислены фоновые частоты монослоёв (таблицы 10 и 11). Во всех случаях отсутствуют мнимые частоты, что позволяет сделать вывод о локальной (по отношению к небольшим смещениям атомов) устойчивости обсуждаемых типов монослоёв.

Таблица 10 – Рассчитанные фоновые частоты монослоёв GaS в сравнении с частотами экспериментальных спектров КР, их активность в ИК и КР диапазонах.

Неприводимые представления	Частоты, см ⁻¹	Неприводимые представления	Частоты, см ⁻¹	КР [51]	Активность частот в спектре	
					ИК	КР
β-монослой		γ-монослой				
E''	70.5	E _g	70.5	73.12		+
A ₁ '	189.2	A _{1g}	187.7	185.53		+
E''	294.3	E _g	292.8	302.5		+
E'	300.4	E _u	297.8		+	
A ₂ ''	345.9	A _{2u}	342.9		+	
A ₁ '	378.4	A _{1g}	377.4	361.18		+

Таблица 11 – Рассчитанные фоновые частоты монослоёв GaSe в сравнении с частотами экспериментальных спектров КР, их активность в ИК и КР диапазонах.

Неприводимые представления	Частоты, см ⁻¹	Неприводимые представления	Частоты, см ⁻¹	КР [51]	Активность частот в спектре	
					ИК	КР
β-монослой		γ-монослой				
E''	56.9	E _g	57.2			+
A ₁ '	132.4	A _{1g}	131.7			+
E''	213.7	E _g	212.5	256		+
E'	219.7	E _u	217.8		+	
A ₂ ''	254.9	A _{2u}	253.1		+	
A ₁ '	330.0	A _{1g}	330.4	301		+

При замене халькогена с серы на селен значения частот монослоёв ожидаемо уменьшаются, что связано с увеличением атомной массы (таблицы 10–11). Примечательно, что несмотря на значительные различия в геометрии *бета*- и *гамма*-монослои имеют очень близкие значения фононных частот, что справедливо как для GaS, так и GaSe. Полученные данные согласуются с ранее проведёнными расчётами для монослоёв на основе сульфида галлия (II) с помощью полуэмпирического метода DFTB [89]. Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с данными спектров КР, полученных для ультратонких кристаллов GaS и GaSe, причем в случае сульфида точность заметно выше [51]. К сожалению, отсутствует точная информация о структуре синтезированных объектов.

Для всех типов монослоёв были рассчитаны их зонные структуры (рисунки 22 и 23). Было найдено, что максимум валентной зоны находятся в точке Γ (0, 0), а минимум зоны проводимости — в точке M (1.2, 0). Это указывает на непрямую запрещённую зону $\Gamma - M$ для всех типов изученных монослоёв халькогенидов галлия (II). Также для этих монослоёв были рассчитаны общие плотности электронных состояний (рисунок 24, приложения Г, Д и Е). Согласно расчётам настоящей работы, для исследуемых монослоёв наибольший вклад в наиболее высокие по энергии состояния валентной зоны вносят р-электроны серы или селена. В наиболее низкие по энергии состояния зоны проводимости β -GaS, γ -GaS и β -GaSe — s- и р-электроны галлия, а для γ -GaSe также и р-электроны селена, что можно видеть из данных рисунка 24 и приложений Г, Д и Е.

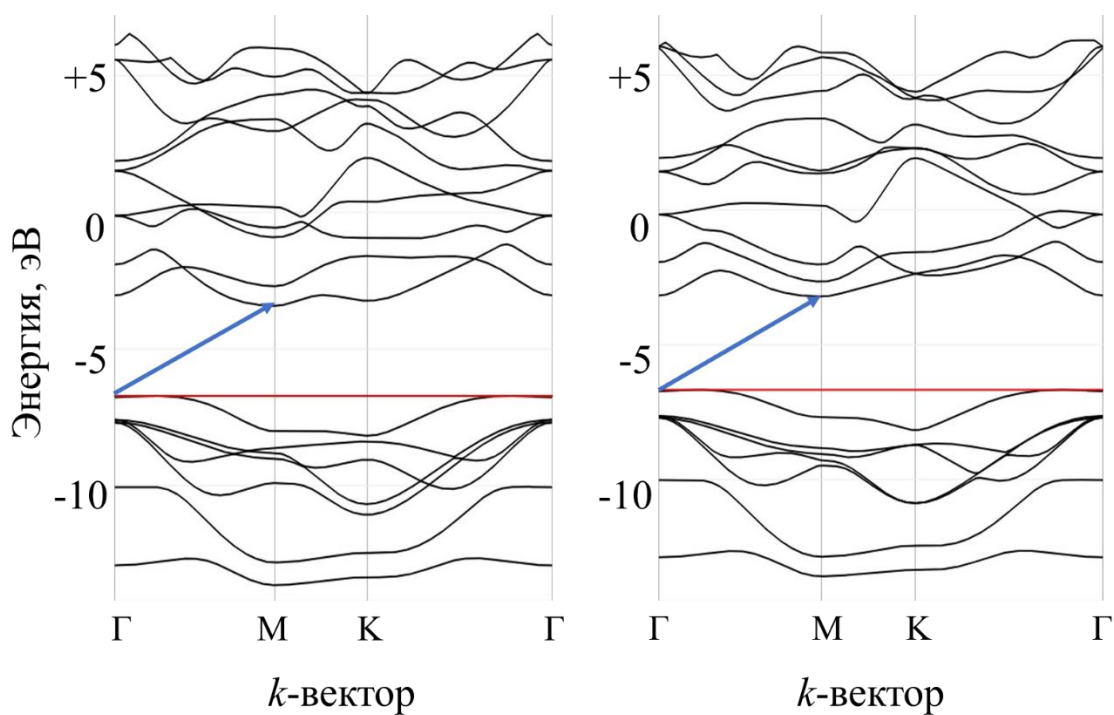


Рисунок 22 – Зонные структуры *бета*-монослоя GaS (слева) и *гамма*-монослоя GaS (справа). Синей стрелкой показан минимальный по энергии электронный переход.

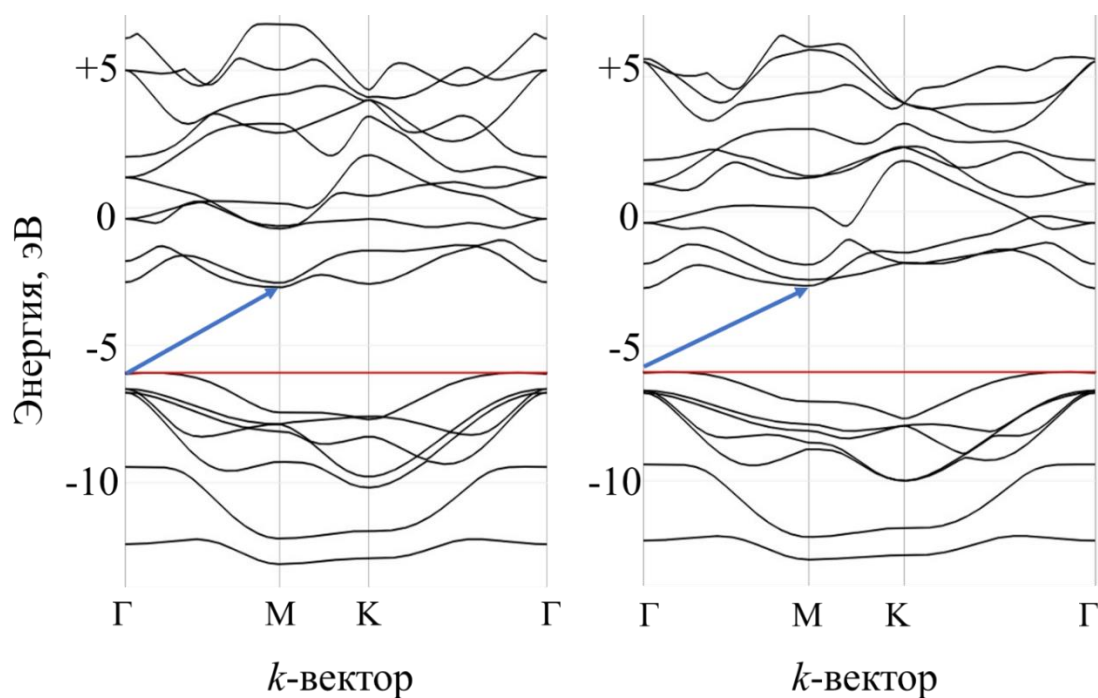


Рисунок 23 – Зонная структура *бета*-монослоя GaSe (слева) и *гамма*-монослоя GaSe (справа). Синей стрелкой показан минимальный по энергии электронный переход.

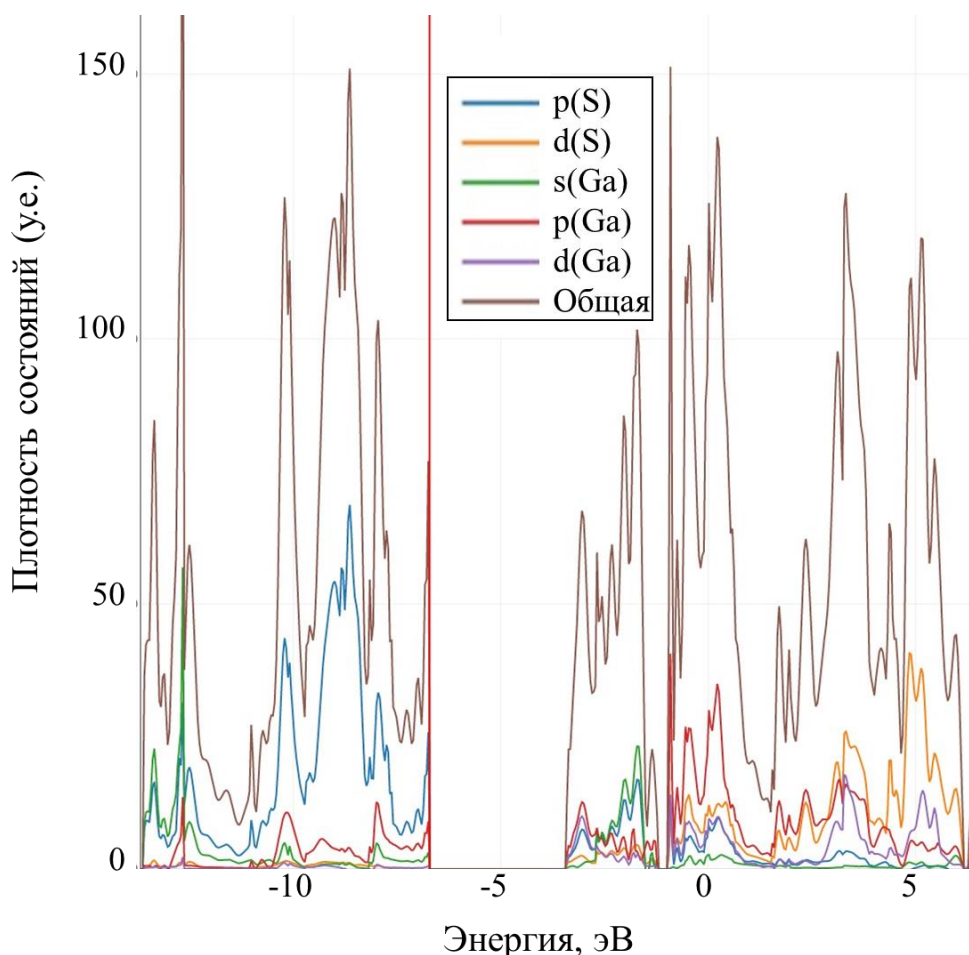


Рисунок 24 – Общая плотность электронных состояний и индивидуальный вклад отдельных орбиталей для *бета*-монослоя GaS. Красной линией показан максимум валентной зоны (полная электронная плотность дана на ячейку из 4-х атомов, а парциальная — на формульную единицу из 2-х атомов).

3.3. Структурные, энергетические и фононные свойства нанотрубок

В настоящей работе было рассчитано в общей сложности 89 нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг», полученных сворачиванием *бета*- и *гамма*-монослоёв моносulfида и моноселенида галлия (таблицы 12 и 13, приложения Ж–М). Для этого в начале выбранный монослой был свёрнут в направлении заданных векторов хиральности, после чего была проведена оптимизация геометрии полученной нанотрубки. В рамках настоящей работы были изучены трубки с диаметрами в интервале от 14.7 Å до 71.4 Å.

Таблица 12 – Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «зигзаг» $(n, 0)$, полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaS. Расстояния Ga-S приведены для двух неэквивалентных Ga-S связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(12,0)	16.4	2.29 2.83	2.31 2.34	87.3	74.5	1.52
(14,0)	18.6	2.31 2.75	2.30 2.34	74.9	62.1	1.50
(16,0)	20.7	2.33 2.68	2.30 2.34	64.7	51.9	1.57
(18,0)	22.8	2.34 2.64	2.30 2.34	56.5	43.7	1.67
(20,0)	25.0	2.35 2.60	2.31 2.34	49.9	37.1	1.79
(22,0)	27.1	2.36 2.57	2.31 2.34	44.7	31.9	1.91
(24,0)	29.3	2.37 2.54	2.31 2.34	40.4	27.7	2.03
(26,0)	31.5	2.37 2.53	2.31 2.34	37.0	24.2	2.13
(28,0)	33.7	2.37 2.51	2.32 2.34	34.1	21.4	2.23
(30,0)	35.9	2.38 2.50	2.32 2.35	31.8	19.0	2.33
(32,0)	38.1	2.38 2.49	2.32 2.35	29.8	17.1	2.41
(34,0)	40.4	2.38 2.48	2.32 2.35	28.1	15.4	2.48
(36,0)	42.6	2.38 2.47	2.32 2.35	26.7	14.0	2.55
(38,0)	44.9	2.38 2.46	2.33 2.35	25.5	12.8	2.60
(40,0)	47.1	2.38 2.46	2.33 2.35	24.5	11.7	2.66
(42,0)	49.4	2.49 2.56	2.44 2.46	24.7	13.0	2.32

Было показано, что при сворачивании трубок из монослоя расстояния от атома галлия до трёх ближайших атомов халькогенов на внешней поверхности трубки увеличиваются относительно таковых в монослое, а на внутренней, наоборот,

уменьшаются. При этом длина связи Ga-X, сонаправленной вектору хиральности \vec{R} искажается в большей степени. Так, для трубки β -GaS (26, 26): $r_{\text{внутр}}(\text{Ga-S}) = 2.32\text{--}2.35 \text{ \AA}$, $r_{\text{внеш}}(\text{Ga-S}) = 2.40\text{--}2.46 \text{ \AA}$, а соответствующая величина в монослое — $r(\text{Ga-S}) = 2.37 \text{ \AA}$.

Таблица 13 – Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «кресло» (n, n), полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaS. Расстояния Ga-S приведены для двух неэквивалентных Ga-S связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{ \AA}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внеш}}, \text{ \AA}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внутр}}, \text{ \AA}$	$E_{\text{form}}, \text{ кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{ кДж/моль}$	$E_g, \text{ эВ}$
(8,8)	19.4	2.28 3.80	2.32 2.37	62.8	50.1	3.18
(10,10)	22.8	2.31 3.29	2.31 2.36	56.3	43.5	2.73
(12,12)	25.7	2.38 2.80	2.30 2.34	48.2	35.5	2.08
(14,14)	29.2	2.41 2.64	2.30 2.34	40.6	27.9	2.18
(16,16)	33.0	2.41 2.57	2.30 2.34	34.9	22.2	2.38
(18,18)	36.8	2.41 2.53	2.31 2.34	30.9	18.1	2.56
(20,20)	40.7	2.41 2.51	2.31 2.34	27.9	15.1	2.71
(22,22)	44.6	2.41 2.49	2.31 2.34	25.6	12.8	2.84
(24,24)	48.6	2.40 2.47	2.32 2.35	23.8	11.1	2.94
(26,26)	52.5	2.40 2.46	2.32 2.35	22.5	9.7	3.02
(28,28)	56.4	2.40 2.45	2.32 2.35	21.4	8.6	3.05
(30,30)	60.4	2.40 2.45	2.33 2.35	20.5	7.7	3.08
(32,32)	64.4	2.40 2.44	2.33 2.35	19.7	7.0	3.11
(34,34)	68.3	2.39 2.44	2.33 2.35	19.1	6.4	3.12

Примечательно, что для нанотрубок малого диаметра расстояния галлий-халькоген на внешней стороне нанотрубки становятся существенно больше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для атомов Ga и S/Se ($r(\text{Ga})+r(\text{S}) = 2.41 \text{ \AA}$, $r(\text{Ga})+r(\text{Se}) = 2.51 \text{ \AA}$ [90]), что приводит к образованию нанотрубок, не содержащих на внешней стороне связей Ga-X, сонаправленных вектору хиральности \vec{R} . При этом происходит удлинение связей Ga-X на внутренней стороне трубки. В результате эти трубки приобретают структуру, существенно отличную от начальной структуры свёрнутого монослоя. Данный эффект наблюдался ранее в расчёте методом DFTB нанотрубок сульфида галлия (II) [89]. В настоящей работе разрыв связей на внешней поверхности обнаружен для нанотрубок $\beta\text{-GaS}(n, 0)$ с $n \leq 18$ и (n, n) с $n < 14$, $\beta\text{-GaSe}(n, 0)$ с $n \leq 16$ и (n, n) с $n \leq 12$, $\gamma\text{-GaS}$ и $\gamma\text{-GaSe}(n, n)$ с $n \leq 12$. Сечения нанотрубок с разрывом связей на внешней поверхности представлены на рисунках 25, 26 и 27 в сравнении со структурой нанотрубок средних диаметров.

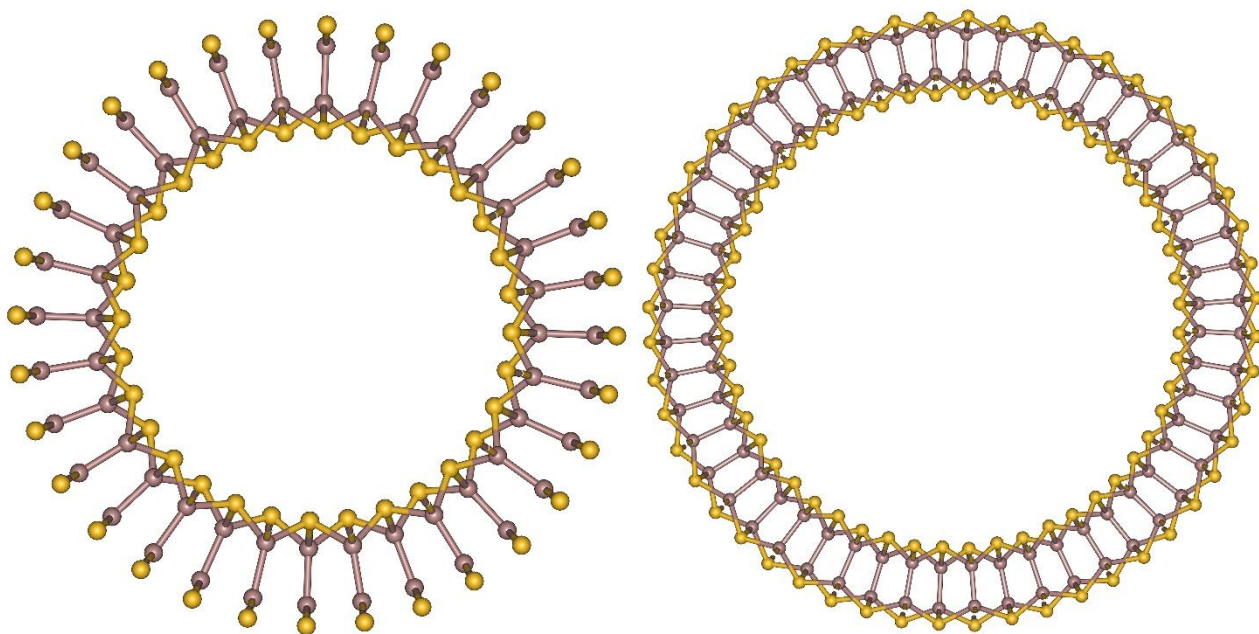


Рисунок 25 – Поперечное сечение оптимизированных нанотрубок типа «зигзаг» $(16, 0)$ (слева) и $(26, 0)$ (справа), полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaS.

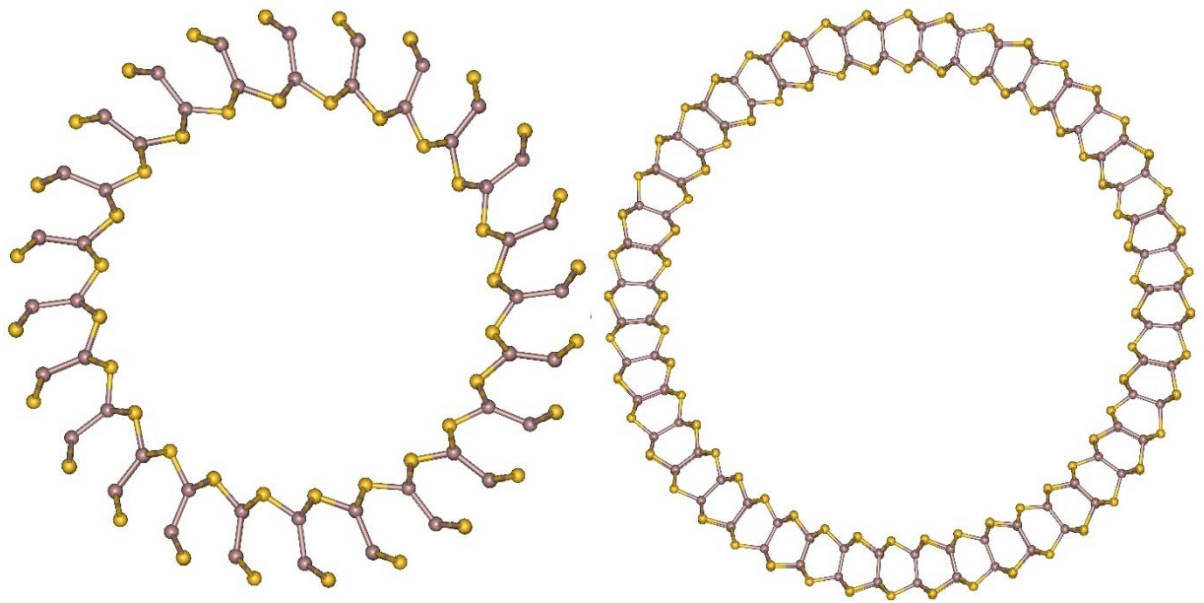


Рисунок 26 – Поперечное сечение оптимизированных нанотрубок типа «кресло» (12, 12) (слева) и (22, 22) (справа), полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaS.

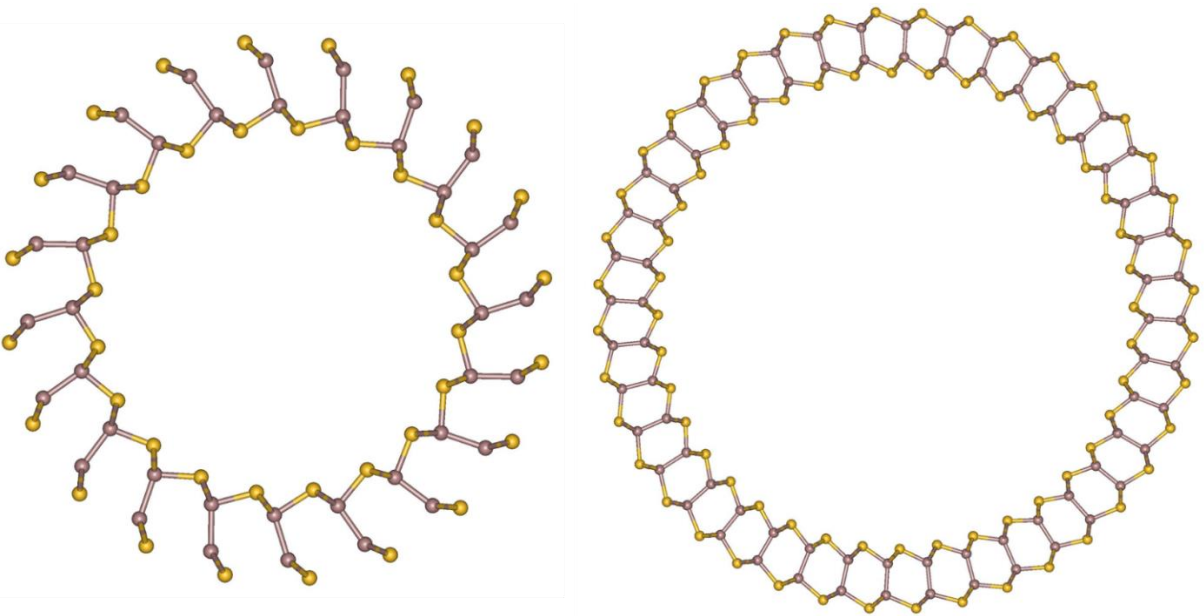


Рисунок 27 – Поперечное сечение оптимизированных нанотрубок типа «кресло» (10, 10) (слева) и (20, 20) (справа), полученных сворачиванием *гамма*-монослоя GaS.

Важной характеристикой нанотрубок, которая даёт информацию об их стабильности, является энергия образования из объёмного кристалла — E_{form} (уравнение 7).

$$E_{form} = \frac{E_{nanotube}}{N_{nanotube}} - \frac{E_{2H-bulk}}{N_{2H-bulk}}, \quad (7)$$

где $E_{nanotube}$ — полная энергия нанотрубки на примитивную ячейку, $N_{nanotube}$ — количество формульных единиц в примитивной ячейке нанотрубки, $E_{2H-bulk}$ — полная энергия наиболее устойчивой гексагональной фазы $2H-GaX$ на элементарную ячейку, $N_{2H-bulk}$ — количество формульных единиц в элементарной ячейке гексагональной фазы.

В реальности процесс получения нанотрубок из объёмного кристалла происходит в две стадии: отделение монослоя и последующее его сворачивание. В этой связи, большой физический смысл имеет энергия сворачивания нанотрубки из монослоя E_{strain} . Её отличие от энергии образования заключается в том, что нормированная энергия нанотрубки сравнивается с энергией соответствующего монослоя (уравнение 8).

$$E_{strain} = \frac{E_{nanotube}}{N_{nanotube}} - \frac{E_{monolayer}}{N_{monolayer}}, \quad (8)$$

где $E_{nanotube}$ — полная энергия нанотрубки на примитивную ячейку, $N_{nanotube}$ — количество формульных единиц в примитивной ячейке нанотрубки, $E_{monolayer}$ — полная энергия монослоя на примитивную ячейку, $N_{monolayer}$ — количество формульных единиц в примитивной ячейке монослоя.

Значения энергий образования и энергий сворачивания для нанотрубок, полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaS, приведены в таблицах 12 и 13, данные для других нанотрубок — в приложениях Ж–М. Зависимости энергии сворачивания от размера нанотрубки представлены на рисунках 28 и 29. Изменение энергии сворачивания удобно представлять в виде зависимости от квадрата обратного диаметра, поскольку в этом случае, как показано в ряде работ [91,92], она имеет линейную форму.

При уменьшении диаметра нанотрубок энергия сворачивания ожидаемо возрастает, ввиду растяжения связей Ga-X на внешней поверхности трубки, с одной стороны, и сжатия связей Ga-X на внутренней поверхности, с другой стороны. При этом для трубок большого и среднего диаметра изменение энергии сворачивания происходит линейно. Однако для трубок малого диаметра наблюдается заметное отклонение от линейности, что особенно выражено для нанотрубок типа «кресло» (n, n). Данное отклонение связано с разрывом связей Ga-X, сонаправленных вектору хиральности \vec{R} на внешней стороне нанотрубки, сопровождающимся релаксацией

(удлинением) связей Ga-X на внутренней стороне, что, вероятно, частично компенсирует энергию сворачивания.

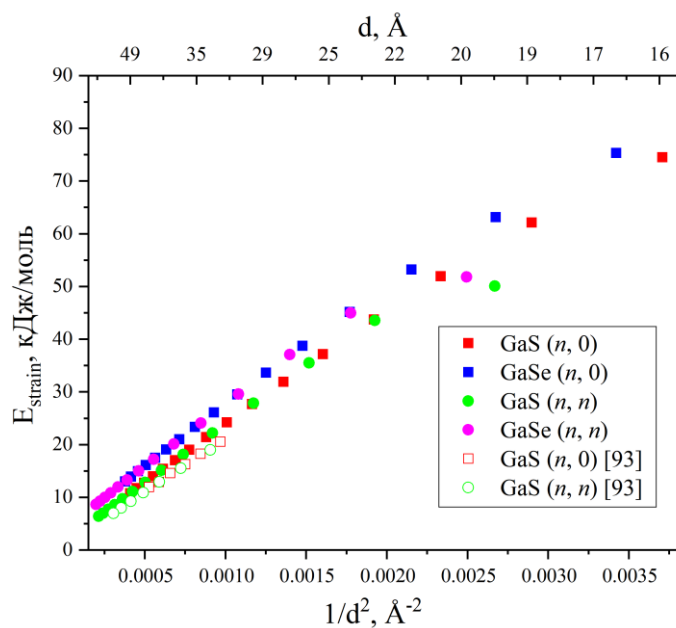


Рисунок 28 – Зависимость энергии сворачивания нанотрубок, полученных из β -монослоёв GaS и GaSe, от квадрата обратного диаметра.

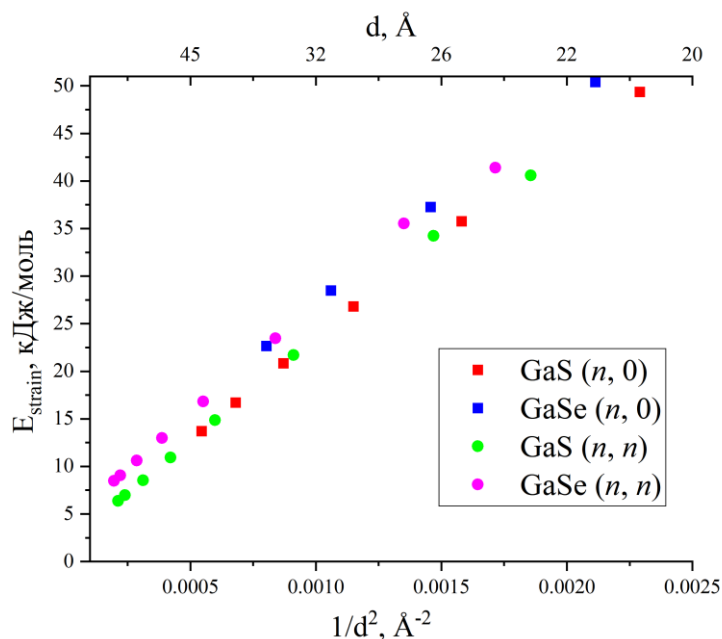


Рисунок 29 – Зависимость энергии сворачивания нанотрубок, полученных из γ -монослоёв GaS и GaSe, от квадрата обратного диаметра.

Энергия сворачивания нанотрубок на основе GaSe выше таковой для GaS, что вероятно связано с более быстрым нарастанием напряжённости за счёт сжатия связи

Ga-Se на внутренней стороне трубки. Для нанотрубок малых диаметров эта разница существенна и составляет около 10 кДж/моль. При увеличении диаметра энергии сворачивания нанотрубок GaS и GaSe становятся близкими.

Нанотрубки, полученные путём сворачивания *бета*-монослоёв имеют несколько большие значения энергий сворачивания (0.5–3 кДж/моль) по сравнению с соответствующими энергиями для нанотрубок из *гамма*-монослоёв. Значения энергий сворачивания нанотрубок GaS и GaSe одинакового диаметра практически не зависят от типа сворачивания («зигзаг» или «кресло»).

Таким образом, энергия сворачивания и, как следствие, энергия образования зависят главным образом от диаметра нанотрубки, в меньшей степени от природы халькогена и геометрии монослоя.

Из значений энергий сворачивания (кДж/моль) для целостных нанотрубок линейной аппроксимацией были получены их аналитические зависимости от диаметра (Å) (уравнения 9a–9d).

$$E_{strain} = 2.226 \times 10^4 \frac{1}{d^2} + 1.682 \quad \text{– нанотрубки из } \beta\text{-монослоёв GaS}; \quad (9a)$$

$$E_{strain} = 2.340 \times 10^4 \frac{1}{d^2} + 4.199 \quad \text{– нанотрубки из } \beta\text{-монослоёв GaSe}; \quad (9b)$$

$$E_{strain} = 2.158 \times 10^4 \frac{1}{d^2} + 1.888 \quad \text{– нанотрубки из } \gamma\text{-монослоёв GaS}; \quad (9c)$$

$$E_{strain} = 2.288 \times 10^4 \frac{1}{d^2} + 4.125 \quad \text{– нанотрубки из } \gamma\text{-монослоёв GaSe}. \quad (9d)$$

Полученные значения энергий сворачивания нанотрубок на основе *бета*-монослоя GaS хорошо согласуются с расчётными данными, полученными ранее методом DFTB [93] (рисунок 28).

Проведённый расчёт значений ширины запрещённой зоны для исследуемых нанотрубок показал, что значение E_g увеличивается с увеличением диаметра нанотрубок, у которых $d > 30 \text{ \AA}$ (рисунки 29 и 30). Так, для трубок больших диаметров значение E_g приближается к таковому для монослоя (см., например, таблицы 9 и 12–13). Для нанотрубок диаметром меньше 30 \AA характер изменения ширины

запрещённой зоны зависит от хиральности нанотрубок. Так, если вышеотмеченная закономерность сохраняется для нанотрубок типа «зигзаг» ($n, 0$) при уменьшении диаметра вплоть до значения в 20 \AA , после чего дальнейшее сокращение диаметра нанотрубки приводит к увеличению значения E_g , то для нанотрубок типа «кресло» (n, n) рост значения E_g начинается при $d < 25 \text{ \AA}$ и имеет более резкий характер. Наличие подобной аномалии связано с изменением окружения атомов халькогена вследствие вышеупомянутого разрыва связей Ga-X в случае трубок малого диаметра. Природа халькогена и тип монослоя практически не оказывают влияния на характер описанной зависимости.

Абсолютные значения ширины запрещённой зоны нанотрубок на основе GaS больше, чем у нанотрубок на основе GaSe, что ранее наблюдалось для объёмных кристаллов и монослоёв, однако для нанотрубок разница ΔE_g больше и составляет от 0.3 до 0.4 эВ для трубок одинаковых диаметров. Значения ширины запрещённой зоны для нанотрубок обоих типов, полученных из *гамма*-монослоёв, лежат выше таковых для нанотрубок из *бета*-монослоёв типа «зигзаг» ($n, 0$) и ниже для нанотрубок типа «кресло» (n, n). В случае нанотрубок больших диаметров значения стремятся к верхней границе, а малых — соответственно к нижней. В отличие от энергии сворачивания, значение E_g восприимчиво к хиральности нанотрубок, однако только в случае полученных из *бета*-монослоёв. Из рисунка 30 видно, что характер зависимости ширины запрещённой зоны от обратного диаметра в значительной степени определяется хиральностью. В работе Köhler с соавт. [93] данная зависимость не была обнаружена, возможно из-за полуэмпирического характера метода DFTB, который не в состоянии учесть сложные электронные эффекты, важные при определении зонной структуры и значения E_g .

В области значений ширины запрещённой зоны нанотрубок с «правильной» структурой наблюдается линейный характер зависимости E_g от обратного диаметра. Такая закономерность была найдена ранее в неэмпирических расчётах нанотрубок на основе родственных неорганических слоистых систем [75,76].

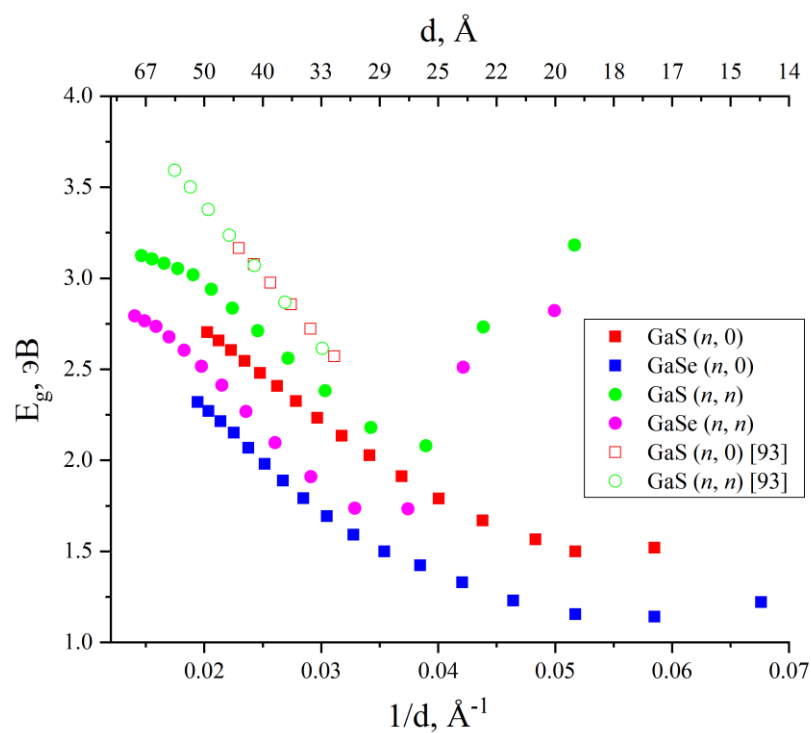


Рисунок 30 – Зависимость ширины запрещённой зоны нанотрубок, полученных из *бета*-монослоёв GaS и GaSe, от обратного диаметра.

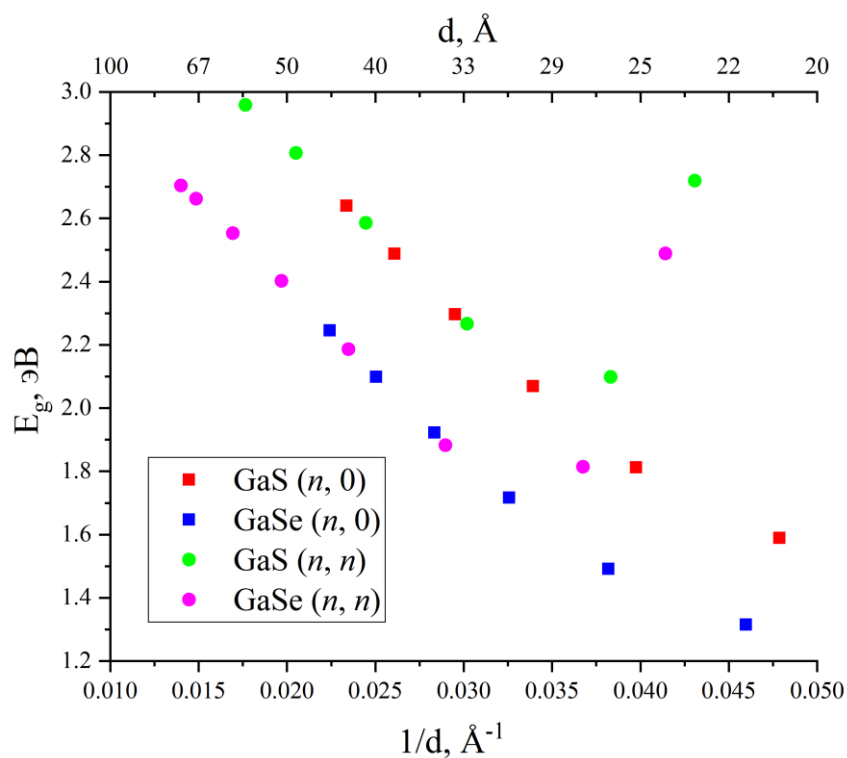


Рисунок 31 – Зависимость ширины запрещённой зоны нанотрубок, полученных из *гамма*-монослоёв GaS и GaSe, от обратного диаметра.

Полученные в настоящей работе зависимости (без выпадающих точек) были аппроксимированы и представлены в виде уравнений 10a–10f.

$$E_g = -47.10 \frac{1}{d} + 3.647 \quad \text{— нанотрубки } (n, 0) \text{ из } \beta\text{-монослоёв GaS}; \quad (10a)$$

$$E_g = -48.35 \frac{1}{d} + 3.889 \quad \text{— нанотрубки } (n, n) \text{ из } \beta\text{-монослоёв GaS}; \quad (10b)$$

$$E_g = -46.06 \frac{1}{d} + 3.164 \quad \text{— нанотрубки } (n, 0) \text{ из } \beta\text{-монослоёв GaSe}; \quad (10c)$$

$$E_g = -59.17 \frac{1}{d} + 3.664 \quad \text{— нанотрубки } (n, n) \text{ из } \beta\text{-монослоёв GaSe}; \quad (10d)$$

$$E_g = -52.83 \frac{1}{d} + 3.878 \quad \text{— нанотрубки } (n, 0) \text{ и } (n, n) \text{ из } \gamma\text{-монослоёв GaS}; \quad (10e)$$

$$E_g = -51.85 \frac{1}{d} + 3.416 \quad \text{— нанотрубки } (n, 0) \text{ и } (n, n) \text{ из } \gamma\text{-монослоёв GaSe} \quad (10f).$$

Очевидно, что при стремлении диаметра нанотрубки к бесконечности ширина запрещённой зоны должна стремиться к значениям для соответствующих монослоёв. Однако, при экстраполяции ($1/d = 0$) полученных аналитических зависимостей значения $\lim_{d \rightarrow \infty} E_g$ оказываются несколько больше, чем рассчитанные E_g для монослоёв, 3.11–3.46 эВ (таблицы 9 и 10).

Полученные значения ширины запрещённой зоны для нанотрубок меньше соответствующих значений для монослоёв и при определённом диаметре достигают величин, сопоставимых с E_g объёмного кристалла. Такой сложный характер зависимости связан с тем, что помимо «квантового ограничения» в подобных системах большую роль играют эффекты состояния поверхности [94,95]. Как и ожидалось, изменение морфологии соединений халькогенидов галлия (II) (переход к наноструктурам) может служить инструментом контроля физико-химических свойств, что можно заметить на примере значений E_g .

Для более полной оценки устойчивости нанотрубок помимо энергий сворачивания и образования были рассчитаны фононные частоты в точке Γ для нанотрубок (16, 16), свернутых из четырёх различных монослоёв GaX (таблицы 14 и 15).

Таблица 14 – Рассчитанные частоты фононных мод с неприводимыми представлениями (НП) типа А для нанотрубки (16, 16), полученной сворачиванием *бета*-монослоя GaX, активные в ИК и КР диапазонах.

Неприводимые представления	Частоты, см ⁻¹		Активность частот в спектре	
	GaS	GaSe	ИК	КР
A _g	16.3	13.3		+
A _u	64.7	51.6	+	
A _g	65.5	52.8		+
A _g	189.9	129.6		+
A _g	217.5	160.8		+
A _u	276.0	201.5	+	
A _u	318.6	229.3	+	
A _g	319.7	232.2		+
A _g	328.5	245.3		+
A _g	387.4	333.0		+

Таблица 15 – Рассчитанные частоты фононных мод с НП типа А для нанотрубки (16, 16), полученной сворачиванием *гамма*-монослоя GaX, активные в ИК и КР диапазонах.

Неприводимые представления	Частоты, см ⁻¹		Активность частот в спектре	
	GaS	GaSe	ИК	КР
A _g	16.1	13.0		+
A _u	64.2	51.7	+	
A _g	66.2	53.6		+
A _g	187.7	125.6		+
A _g	214.7	157.7		+
A _u	275.2	201.2	+	
A _g	317.9	229.4		+
A _u	318.6	230.9	+	
A _g	326.2	240.2		+
A _g	384.6	332.8		+

Согласно полученным результатам, у всех четырёх рассчитанных нанотрубок (16, 16) наблюдаются четыре акустические моды (с учётом вырождения): три трансляционных и одна крутильная, частоты которых равны нулю. Мнимые частоты отсутствуют, из чего следует, что нанотрубки являются устойчивыми по отношению к малым смещениям вдоль нормальных мод. Число мод одинаково для всех четырёх трубок одной хиральности. В таблицах 14 и 15 приведена только та часть фононных частот, которые отвечают колебаниям типа А, представляющим наибольший интерес для анализа, так как они могут быть непосредственно сопоставлены с частотами монослоёв [96,97]. Для нанотрубок (16, 16) оптическими модами, которые будут давать сигналы в экспериментальных спектрах, являются: ИК: $3A_u, 7E_{1u}$; КР: $7A_g, 4E_{1g}, 8E_{2g}$.

Как в случае монослоёв и объёмных кристаллов, частоты фононных колебаний понижаются при переходе от сульфида к селениду. В таблицах 16 и 17, а также рисунках 32–33 представлена связь фононных колебаний для монослоёв и полученных их сворачиванием нанотрубок (16, 16). Эти данные позволяют предложить критерии для экспериментальной идентификации монослоёв и нанотрубок по количеству сигналов в спектрах ИК и КР.

Таблица 16 – Соответствие колебательных мод *гамма*-монослоя GaS и нанотрубки (16, 16), полученной его сворачиванием.

Неприводимые представления	Частоты монослоя GaS, см ⁻¹	Частоты нанотрубки (16,16)-GaS, см ⁻¹
E_u	0.0	0.0 (A_u) 0.0 (A_g)
A_{2u}	0.0	16.1 (A_g)
E_g	70.5	64.2 (A_u) 66.2 (A_g)
A_{1g}	187.6	187.7 (A_g)
E_g	292.8	214.7 (A_g) 275.2 (A_u)
E_u	297.8	317.9 (A_g) 318.6 (A_u)
A_{2u}	342.9	326.2 (A_g)
A_{1g}	377.4	384.6 (A_g)

Таблица 17 – Соответствие колебательных мод *гамма*-монослоя GaSe и нанотрубки (16, 16), полученной его сворачиванием.

Неприводимые представления	Частоты монослоя GaSe, см^{-1}	Частоты нанотрубки (16,16)-GaSe, см^{-1}
E_u	0.0	0.0 (A_u) 0.0 (A_g)
A_{2u}	0.0	13.0 (A_g)
E_g	57.2	51.7 (A_u) 53.6 (A_g)
A_{1g}	131.7	125.6 (A_g)
E_g	212.5	157.7 (A_g) 201.2 (A_u)
E_u	217.8	229.4 (A_u) 230.9 (A_g)
A_{2u}	253.1	240.2 (A_g)
A_{1g}	330.4	332.8 (A_g)

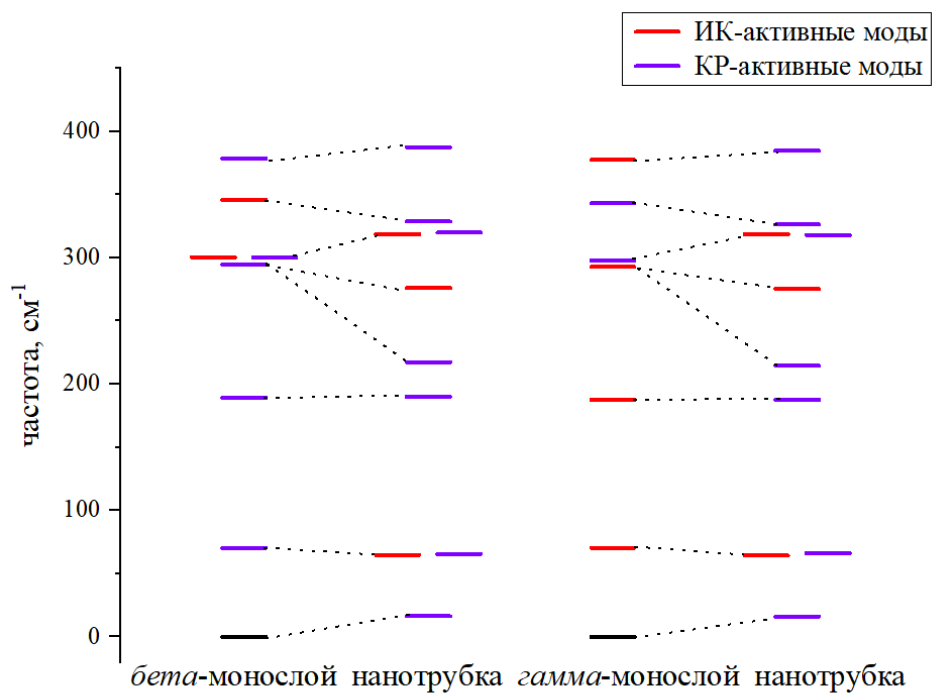


Рисунок 32 – Сравнение фононных частот (см^{-1}) нанотрубок GaS-(16, 16) и соответствующих монослоёв.

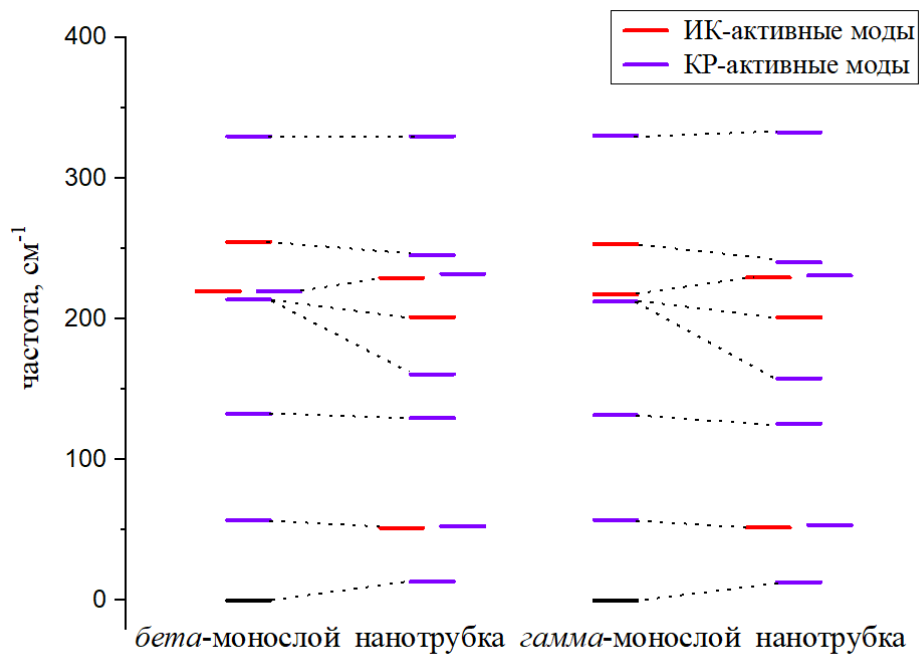


Рисунок 33 – Сравнение фононных частот (cm^{-1}) нанотрубок GaSe-(16, 16) и соответствующих монослоёв.

Выводы

В настоящей работе впервые выполнены неэмпирические квантовохимические расчеты структуры, стабильности и фононных спектров нанотрубок на основе монослоёв сульфида и селенида галлия (II), в результате которых были сделаны следующие выводы:

1. Показано что, как и в случае других нанотрубок с гексагональной симметрией исходных монослоёв, энергии сворачивания не зависят от хиральности, а зависят только от их диаметра и хорошо аппроксимируются классической линейной зависимостью от обратного квадрата диаметра;

2. Подтвержден вывод, сделанный на основе расчетов методом DFTB, о том, что свойства монослоёв, вырезанных из фаз $2H$ (β) и $3R$ (γ) различаются незначительно;

3. Впервые показано, что энергия сворачивания трубок на основе GaS ниже, чем на основе GaSe, причем E_{strain} трубок, полученных сворачиванием *гамма*-монослоёв, практически совпадает с таковой для трубок, полученных сворачиванием *бета*-монослоёв;

4. Выполненные нами расчеты подтверждают принципиальную возможность синтеза одностенных нанотрубок на основе халькогенидов галлия (II). Расчеты колебательных состояний свидетельствуют об отсутствии мнимых частот и указывают на локальную стабильность рассмотренных объектов;

5. В работе показано, что нанотрубки, в основном, имеют промежуточные между объёмными кристаллами и монослоями значения ширины запрещенных зон, которые зависят от их диаметра. Поэтому, нанотрубки могут быть использованы в качестве систем, которые позволяют получить требуемую величину запрещенной зоны, обеспечивая тем самым создание материалов с заданными полезными свойствами;

6. Сопоставление рассчитанных фононных частот монослоёв и нанотрубок позволяет предложить критерии для экспериментальной идентификации монослоёв и нанотрубок по количеству сигналов в спектрах ИК и КР.

Публикация по материалам работы:

V. V. Karpov, A. V. Bandura, R. A. Evarestov Nonempirical Calculations of the Structure and Stability of Nanotubes Based on Gallium Monochalcogenides // Phys. Solid State. 2020. Vol. 62, № 6, P. 1017–1023.

Благодарности

Благодарю Андрея Виловича Бандуру за чуткое руководство, мудрые советы и наставления.

Благодарю также Роберта Александровича Эварестова и весь коллектив кафедры квантовой химии за поддержку этой работы, обсуждение результатов и полезные рекомендации во время выполнения работы.

Расчеты выполнялись в ресурсном центре «Вычислительный центр СПбГУ» и на кафедре квантовой химии Института химии СПбГУ. Выражаю благодарность сотрудникам РЦ «Вычислительный центр СПбГУ» за помощь в проведении высокопроизводительных вычислений.

Список литературы

1. Guo J. et al. Doped GaSe crystals for laser frequency conversion // *Light Sci. Appl.* 2015. Vol. 4, № 12. P. e362–e362.
2. Das S. et al. Modified GaSe crystal as a parametric frequency converter // *Appl. Phys. B.* 2006. Vol. 82, № 1. P. 43–46.
3. Huber R. et al. Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76, № 22. P. 3191–3193.
4. Segura A. et al. Photovoltaic properties of GaSe and InSe junctions // *Nuovo Cim. B Ser. 11.* 1977. Vol. 38, № 2. P. 345–351.
5. Pelzel R.I. et al. Effect of initial surface reconstruction on the GaS/GaAs(001) interface // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75, № 21. P. 3354–3356.
6. Blakemore J.S. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide // *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53, № 10. P. R123–R181.
7. Mercier A., Voitchovsky J.-P. Donor-acceptor pair recombination and phonon replica in $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ // *J. Phys. Chem. Solids.* 1975. Vol. 36, № 12. P. 1411–1417.
8. Cingolani A. et al. Edge emission in GaSe and GaS // *Phys. Status Solidi / ed. Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge: Cambridge University Press, 1971. Vol. 4, № 1. P. K83–K85.
9. Lei S. et al. Synthesis and Photoresponse of Large GaSe Atomic Layers // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 6. P. 2777–2781.
10. Hu P. et al. Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6, № 7. P. 5988–5994.
11. Yee K.A., Albright T.A. Bonding and structure of gallium thallium selenide (GaTlSe_2) // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 17. P. 6474–6478.
12. Micocci G., Serra A., Tepore A. Electrical properties of *n*-GaSe single crystals doped with chlorine // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82, № 5. P. 2365–2369.
13. Sánchez-Royo J.F. et al. Transport properties of nitrogen doped *p*-gallium selenide single crystals // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79, № 1. P. 204–208.
14. Lee C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // *Science.* 2008. Vol. 321, № 5887. P. 385–388.

15. Stankovich S. et al. Graphene-based composite materials // *Nature*. 2006. Vol. 442, № 7100. P. 282–286.
16. Baughman R.H. Carbon Nanotubes — the Route Toward Applications // *Science*. 2002. Vol. 297, № 5582. P. 787–792.
17. Harvey A. et al. Preparation of Gallium Sulfide Nanosheets by Liquid Exfoliation and Their Application As Hydrogen Evolution Catalysts // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 9. P. 3483–3493.
18. Dasgupta N.P. et al. Atomic Layer Deposition of Metal Sulfide Materials // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48, № 2. P. 341–348.
19. Meng X. et al. Atomic Layer Deposition of Gallium Sulfide Films Using Hexakis(dimethylamido)digallium and Hydrogen Sulfide // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 2. P. 1029–1039.
20. Yang S. et al. High performance few-layer GaS photodetector and its unique photo-response in different gas environments // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 5. P. 2582–2587.
21. Shen G. et al. Vapor–Solid Growth of One-Dimensional Layer-Structured Gallium Sulfide Nanostructures // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 5. P. 1115–1120.
22. Seral-Ascaso A. et al. Long-chain amine-templated synthesis of gallium sulfide and gallium selenide nanotubes // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 22. P. 11698–11706.
23. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 1997. P. 1635.
24. Pardo M.P. et al. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 102, № 2. P. 423–433.
25. Suzuki H., Mori R. Phase Study on Binary System Ga-Se // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 13, № 3. P. 417–423.
26. Kuhn A. et al. Charge-density analysis of GaS // *Phys. Rev. B*. 1982. Vol. 25, № 6. P. 4081–4088.
27. Benazeth S. et al. Affinement sur monocristal de la structure du polytype 2H du sélénure de gallium GaSe forme β // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography*, 1988. Vol. 44, № 2. P. 234–236.
28. Al-Alamy F.A.S., Balchin A.A., White M. The expansivities and the thermal

- degradation of some layer compounds // *J. Mater. Sci.* 1977. Vol. 12, № 10. P. 2037–2042.
29. Kokh K.A. et al. Growth of GaSe and GaS single crystals // *Cryst. Res. Technol.* 2011. Vol. 46, № 4. P. 327–330.
 30. d'Amour H. et al. Crystal structure of a new high pressure polymorph of GaS // *Solid State Commun.* 1982. Vol. 44, № 6. P. 853–855.
 31. Kuhn A., Chevalier R., Rimsky A. Atomic structure of a 4*H*-GaSe polytype named δ -type // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1975. Vol. 31, № 12. P. 2841–2842.
 32. Terhell J.C.J.M., van der Vleuten W.C. Further studies on polytypism in GaSe // *Mater. Res. Bull.* 1976. Vol. 11, № 2. P. 101–106.
 33. Pardo M.P., Flahaut J. Sur une nouvelle forme de GaS, rhomboedrique 3*R* metastable formation et etude structurale // *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22, № 3. P. 323–329.
 34. Lima J.C. de et al. Structural and photoacoustic studies of mechanically alloyed Ga₄₀Sb₃₈Se₂₂ powder // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. Vol. 19, № 18. P. 186216.
 35. Schubert K., Dörre E. Kristallstrukturen des GaSe // *Naturwissenschaften.* 1953. Vol. 40, № 23. P. 604–605.
 36. Terhell J.C.J.M., Lieth R.M.A. The growth and structure determination of GaSe needle crystals // *J. Cryst. Growth.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1972. Vol. 16, № 1. P. 54–58.
 37. Terhell J.C.J.M., Lieth R.M.A., van der Vleuten W.C. New polytypes in vapour grown GaSe // *Mater. Res. Bull.* 1975. Vol. 10, № 6. P. 577–581.
 38. Verble J.L., Wietling T.J., Reed P.R. Rigid-layer lattice vibrations and van der waals bonding in hexagonal MoS₂ // *Solid State Commun.* 1972. Vol. 11, № 8. P. 941–944.
 39. Ho C.H., Lin S.L. Optical properties of the interband transitions of layered gallium sulfide // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100, № 8. P. 083508.
 40. Scamarcio G. et al. Resonant Raman effects at the indirect band gaps of GaS // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40, № 3. P. 1783–1789.
 41. Baltramiejūnas R., Gavryushin V., Račiukaitis G. Giant nonlinear losses in GaSe crystals under double two-photon resonant conditions. Valence band structure from induced free carrier absorption // *Solid State Commun.* 1991. Vol. 80, № 4. P. 303–306.
 42. Gauthier M. et al. Optical properties of gallium selenide under high pressure //

Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40, № 6. P. 3837–3854.

43. Serizawa H., Sasaki Y., Nishina Y. Polytypes and Excitons in GaSe_{1-x}S_x Mixed Crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1980. Vol. 48, № 2. P. 490–495.

44. Ho C.H. et al. Structural and luminescent property of gallium chalcogenides GaSe_{1-x}S_x layer compounds // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2009. Vol. 20, № S1. P. 207–210.

45. Borisenko E.B. et al. Structure, phase composition, and some properties of melt grown GaSe:Er crystals // J. Cryst. Growth. 2018. Vol. 496–497. P. 64–68.

46. Chiricenco V. et al. On the luminescence of GaS(Cu) single crystals // J. Lumin. 2003. Vol. 101, № 1–2. P. 71–77.

47. Ugumori T., Masuda K., Namba S. Luminescence of GaSe under intense excitation by an electron beam // Phys. Lett. A. 1972. Vol. 38, № 2. P. 117–118.

48. Shi W., Ding Y.J. A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of 2.7–38.4 and 58.2–3540 μm for variety of potential applications // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, № 10. P. 1635–1637.

49. Nagel M. et al. Integrated THz technology for label-free genetic diagnostics // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, № 1. P. 154–156.

50. O’Shea P.G. Free-Electron Lasers: Status and Applications // Science. 2001. Vol. 292, № 5523. P. 1853–1858.

51. Late D.J. et al. Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO₂/Si Substrates // Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22, № 9. P. 1894–1905.

52. Jung C.S. et al. Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide // ACS Nano. 2015. Vol. 9, № 10. P. 9585–9593.

53. Kouser S. et al. 2D-GaS as a Photocatalyst for Water Splitting to Produce H₂ // Small. 2015. Vol. 11, № 36. P. 4723–4730.

54. Ma S. et al. Monolayer GeS as a potential candidate for NO₂ gas sensors and capturers // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6, № 30. P. 8082–8091.

55. Liu L. et al. High Selective Gas Detection for small molecules based on Germanium selenide monolayer // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2018. Vol. 433. P. 575–581.

56. Mao Y. et al. Toxic gases molecules (NH₃, SO₂ and NO₂) adsorption on GeSe monolayer with point defects engineering // Chem. Phys. Lett. 2018. Vol. 706, № 2. P. 501–

508.

57. Hu P. et al. Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 4. P. 1649–1654.

58. Hu P.A. et al. GaS multi-walled nanotubes from the lamellar precursor // *Appl. Phys. A.* 2005. Vol. 80, № 7. P. 1413–1417.

59. Gautam U.K. et al. Generation of Onions and Nanotubes of GaS and GaSe through Laser and Thermally Induced Exfoliation // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 11. P. 3658–3659.

60. Meng X. et al. Gallium Sulfide-Single-Walled Carbon Nanotube Composites: High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24, № 34. P. 5435–5442.

61. Brontvein O. et al. Synthesis and characterization of Pb@GaS core-shell fullerene-like nanoparticles and nanotubes // *Nano.* 2017. Vol. 12, № 3. P. 1–9.

62. Hafner J., Wolverton C., Ceder G. Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research // *MRS Bull.* Cambridge University Press (CUP), 2006. Vol. 31, № 9. P. 659–668.

63. Kurth S., Perdew J.P., Blaha P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs // *Int. J. Quantum Chem.* 1999. Vol. 75, № 4–5. P. 889–909.

64. Evarestov R.A. Quantum Chemistry of Solids // Springer Series in solid-state sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2012.

65. Dovesi R. et al. CRYSTAL17. User's Manual // *CRYSTAL17 User's Man.* 2018. P. 211.

66. Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // *J. Comput. Chem.* 2013. Vol. 34, № 6. P. 451–459.

67. Vilela Oliveira D. et al. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // *J. Comput. Chem.* 2019. Vol. 40, № 27. P. 2364–2376.

68. Laun J., Vilela Oliveira D., Bredow T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations

// J. Comput. Chem. 2018. Vol. 39, № 19. P. 1285–1290.

69. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27, № 15. P. 1787–1799.

70. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.

71. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.

72. Pack J.D., Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integration // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16, № 4. P. 1748–1749.

73. Zicovich-Wilson C.M. et al. Calculation of the vibration frequencies of alpha-quartz: The effect of Hamiltonian and basis set // J. Comput. Chem. 2004. Vol. 25, № 15. P. 1873–1881.

74. Pascale F. et al. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code // J. Comput. Chem. 2004. Vol. 25, № 6. P. 888–897.

75. Evarestov R.A., Kovalenko A. V., Bandura A. V. First-principles study on stability, structural and electronic properties of monolayers and nanotubes based on pure Mo(W)S(Se)₂ and mixed (Janus) Mo(W)SSe dichalcogenides // Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. Elsevier B.V., 2020. Vol. 115, August 2019. P. 113681.

76. Evarestov R.A. et al. Comparison of vibrational and thermodynamic properties of MoS₂ and WS₂ nanotubes: first principles study // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5, № 11. P. 115028.

77. Evarestov R.A. et al. First-principles modeling of hafnia-based nanotubes // J. Comput. Chem. 2017. Vol. 38, № 24. P. 2088–2099.

78. Kuzmin A., Kalinko A., Evarestov R. First-principles LCAO study of phonons in NiWO₄ // Open Phys. 2011. Vol. 9, № 2. P. 2364–2376.

79. Perdew J.P. Density functional theory and the band gap problem // Int. J. Quantum Chem. 2009. Vol. 28, № S19. P. 497–523.

80. Evarestov R.A. Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures // Springer. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.

81. Damnjanović M., Milošević I. Line Groups in Physics // Lecture Notes in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Vol. 801. P. 143–169.
82. Wickramaratne D., Zahid F., Lake R.K. Electronic and thermoelectric properties of van der Waals materials with ring-shaped valence bands // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118, № 7. P. 075101.
83. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Interatomic distances in $\text{GaSe}_x\text{S}_{1-x}$ // Phys. Status Solidi. 1976. Vol. 36, № 1. P. 181–187.
84. Lucazeau G. Vibrational spectra of a GaS single crystal // Solid State Commun. 1976. Vol. 18, № 7. P. 917–922.
85. Taylor M.J. Raman and infrared spectra and vibrational assignments of gallium(II) sulphide // J. Raman Spectrosc. 1973. Vol. 1, № 4. P. 355–358.
86. Polian A., Kunc K., Kuhn A. Low-frequency lattice vibrations of δ -GaSe compared to ϵ - and γ -polytypes // Solid State Commun. 1976. Vol. 19, № 11. P. 1079–1082.
87. Lim S.Y. et al. Polytypism in few-layer gallium selenide // Nanoscale. 2020. Vol. 12, № 15. P. 8563–8573.
88. Leung P.C. et al. Dielectric constants and infrared absorption of GaSe // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27, № 5. P. 849–855.
89. Enyashin A.N. et al. Structure and Stability of GaS Fullerenes and Nanotubes // Isr. J. Chem. 2017. Vol. 57, № 6. P. 529–539.
90. Barber H.H., Scobie H.F. Lange's handbook of chemistry, twelfth edition. // J. Pharm. Sci. 1979. Vol. 68, № 6. P. 805–806.
91. Bandura A. V., Evarestov R.A. Structure and stability of SnS_2 -based single- and multi-wall nanotubes // Surf. Sci. Elsevier B.V., 2015. Vol. 641. P. 6–15.
92. Staiger M. et al. Excitonic resonances in WS_2 nanotubes // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86, № 16. P. 165423.
93. Köhler T. et al. Tubular structures of GaS // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69, № 19. P. 193403.
94. Migas D.B. et al. Orientation effects in morphology and electronic properties of anatase TiO_2 one-dimensional nanostructures. I. Nanowires // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16, № 20. P. 9479.
95. Piskunov S., Spohr E. SrTiO_3 Nanotubes with Negative Strain Energy Predicted

from First Principles // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Vol. 2, № 20. P. 2566–2570.

96. Evarestov R.A., Bandura A. V. Infrared and Raman active vibrational modes in MoS₂-based nanotubes: Symmetry analysis and first-principles calculations // *J. Comput. Chem.* 2018. Vol. 39, № 26. P. 2163–2172.

97. Domnin A. V., Bandura A. V., Evarestov R.A. First-Principles Calculations of Phonons and Thermodynamic Properties of Zr(Hf)S₂-Based Nanotubes // *J. Comput. Chem.* 2020. Vol. 41, № 8. P. 759–768.

Приложения

Приложение А

Рассчитанные значения (базис — rob-DZVP) параметров кристаллической решётки a и c , длин связи $r(\text{Ga-Ga})$, средний процент ошибки передачи геометрических параметров $\delta_{\text{ср}}$, а также величина ширины запрещённой зоны E_g для объёмного кристалла $2H\text{-GaS}$ (194) в сравнении с экспериментом. Курсивом выделены варианты расчётов, в которых были изменены некоторые значения по умолчанию для удовлетворения критериев. Подчёркнутые значения E_g указаны для прямого перехода.

	B3LYP	M06	PBE0	PBE+13%HF	HSE06	Эксперимент
без учёта дисперсионных сил						
$a, \text{Å}$	3.707	<i>3.625</i>	<i>3.620</i>	3.628	<i>3.626</i>	3.592 [26]
$c, \text{Å}$	15.868	<i>15.473</i>	<i>15.574</i>	16.287	<i>15.585</i>	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga}), \text{Å}$	2.485	<i>2.472</i>	<i>2.465</i>	2.463	<i>2.466</i>	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	2.7%	1.1%	1.0%	2.4%	1.1%	
$E_g, \text{эВ}$	<u>2.54</u>	2.98	<i>2.94</i>	2.60	2.29	2.53 [39]
с учётом дисперсионных сил по «версии 3»						
$a, \text{Å}$	<i>3.680</i>	<i>3.613</i>	<i>3.604</i>	3.617	<i>3.615</i>	3.592 [26]
$c, \text{Å}$	<i>15.070</i>	<i>15.411</i>	<i>15.070</i>	15.496	<i>15.344</i>	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga}), \text{Å}$	<i>2.447</i>	<i>2.469</i>	<i>2.444</i>	2.446	<i>2.461</i>	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	2.1%	1.1%	1.4%	0.3%	1.1%	
$E_g, \text{эВ}$	<u>2.42</u>	2.96	<i>2.70</i>	2.27	2.19	2.53 [39]

Продолжение приложения А

	B3LYP	M06	PBE0	PBE+13%HF	HSE06	Эксперимент
с учётом дисперсионных сил по "версии 4"						
$a, \text{Å}$	3.630	не может быть реализовано в CRYSTAL17	-	3.596	3.584	3.592 [26]
$c, \text{Å}$	14.976			15.393	15.003	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga}), \text{Å}$	2.443			2.443	2.445	2.449 [26]
δ_{cp}	1.8%			0.3%	1.4%	
$E_g, \text{эВ}$	2.52			2.23	2.03	2.53 [39]

Приложение Б

Рассчитанные значения (базис — rob-TZVP) параметров кристаллической решётки a и c , длин связи $r(\text{Ga-Ga})$, средний процент ошибки передачи геометрических параметров $\delta_{\text{ср}}$, а также величина ширины запрещённой зоны E_g для объёмного кристалла $2H\text{-GaS}$ (194) в сравнении с экспериментом. Курсивом выделены варианты расчётов, в которых были изменены некоторые значения по умолчанию для удовлетворения критериев. Подчёркнутые значения E_g указаны для прямого перехода.

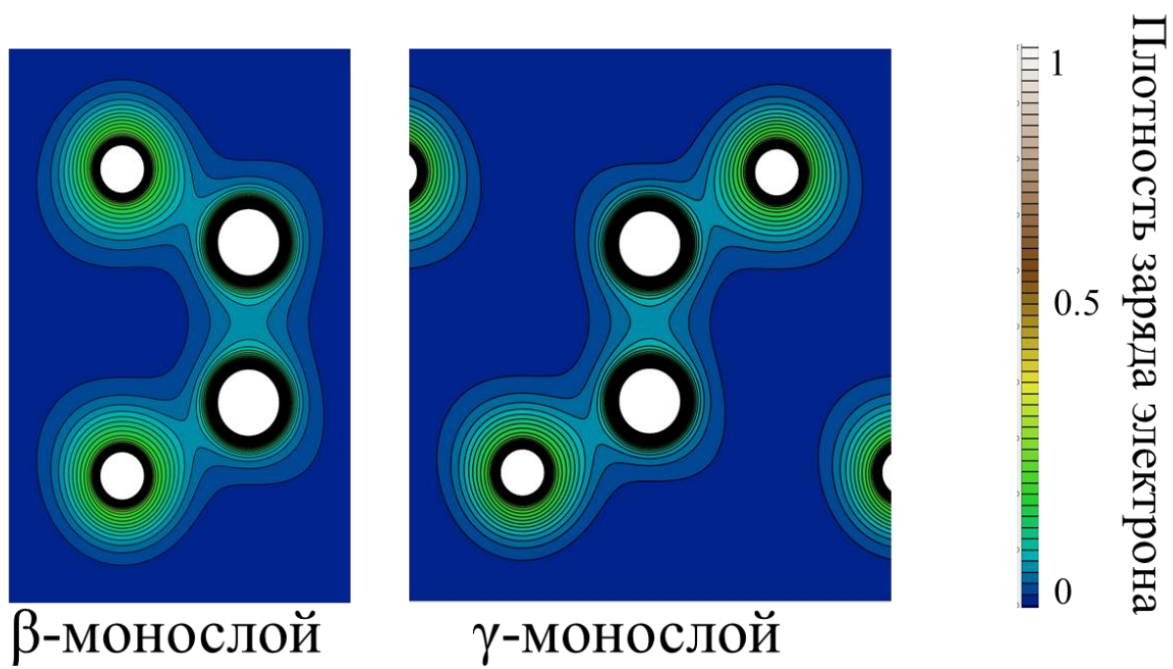
	B3LYP	M06	PBE0	PBE+13%HF	HSE06	Эксперимент
без учёта дисперсионных сил						
a , Å	3.630	3.568	3.574	3.589	3.576	3.592 [26]
c , Å	15.979	15.405	15.878	16.003	15.861	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.476	2.452	2.460	2.463	2.462	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	1.8%	0.4%	1.2%	1.4%	1.2%	
E_g , эВ	<u>2.88</u>	2.81	3.08	2.5	2.44	2.53 [39]
с учётом дисперсионных сил по "версии 3"						
a , Å	3.605	3.556	3.555	3.57	3.565	3.592 [26]
c , Å	15.134	15.168	15.285	15.401	15.522	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.439	2.449	2.439	2.446	2.455	2.449 [26]
$\delta_{\text{ср}}$	1.0%	1.0%	0.9%	0.4%	0.5%	
E_g , эВ	2.52	2.69	2.81	2.23	2.29	2.53 [39]

Продолжение приложения Б

	B3LYP	M06	PBE0	PBE+13%HF	HSE06	Эксперимент
с учётом дисперсионных сил по "версии 4"						
a , Å	3.561	не может быть реализовано в CRYSTAL17	3.538	3.552	3.535	3.592 [26]
c , Å	15.026		15.237	15.338	15.198	15.465 [26]
$r(\text{Ga-Ga})$, Å	2.432		2.438	2.443	2.438	2.449 [26]
δ_{cp}	1.5%		1.1%	0.7%	1.3%	
E_g , эВ	2.50		2.80	2.22	2.15	2.53 [39]

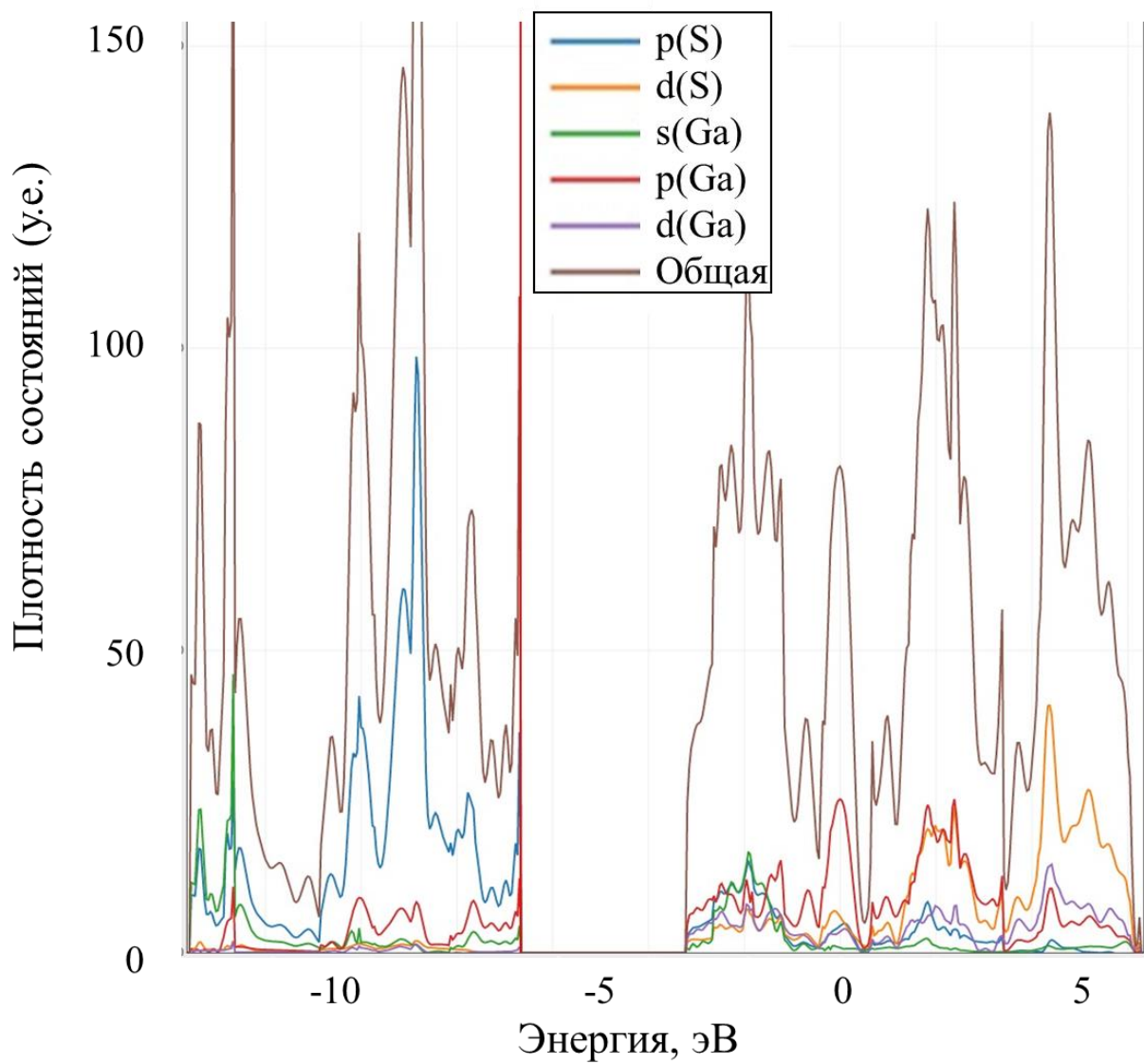
Приложение В

Карта распределения электронной плотности для *бета*- и *гамма*-монослоёв GaS.



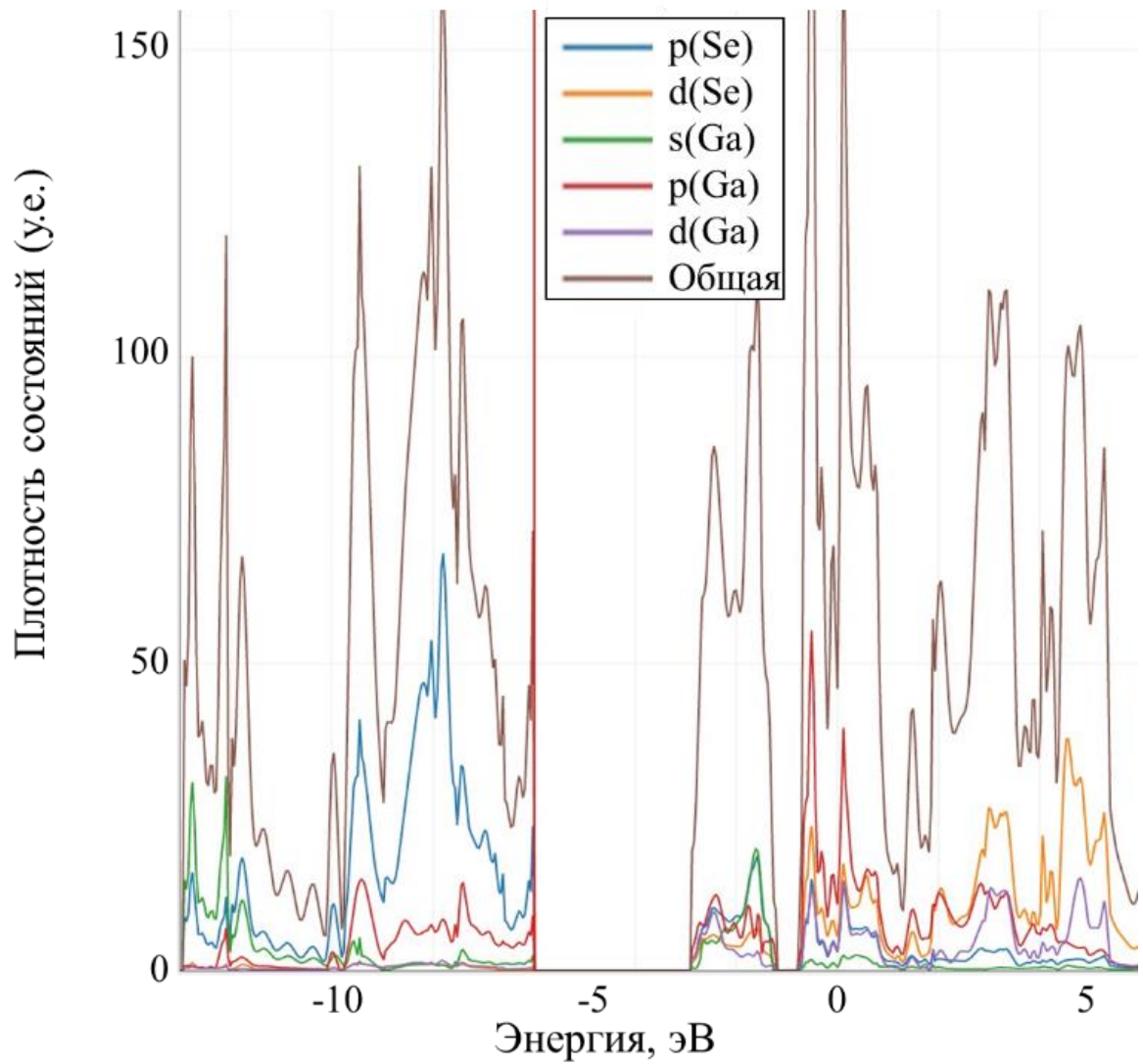
Приложение Г

Общая плотность электронных состояний и плотность, спроектированная на атомные орбитали для *гамма*-монослоя GaS (полная электронная плотность дана на ячейку из 4-х атомов, а парциальная — на формульную единицу из 2-х атомов).



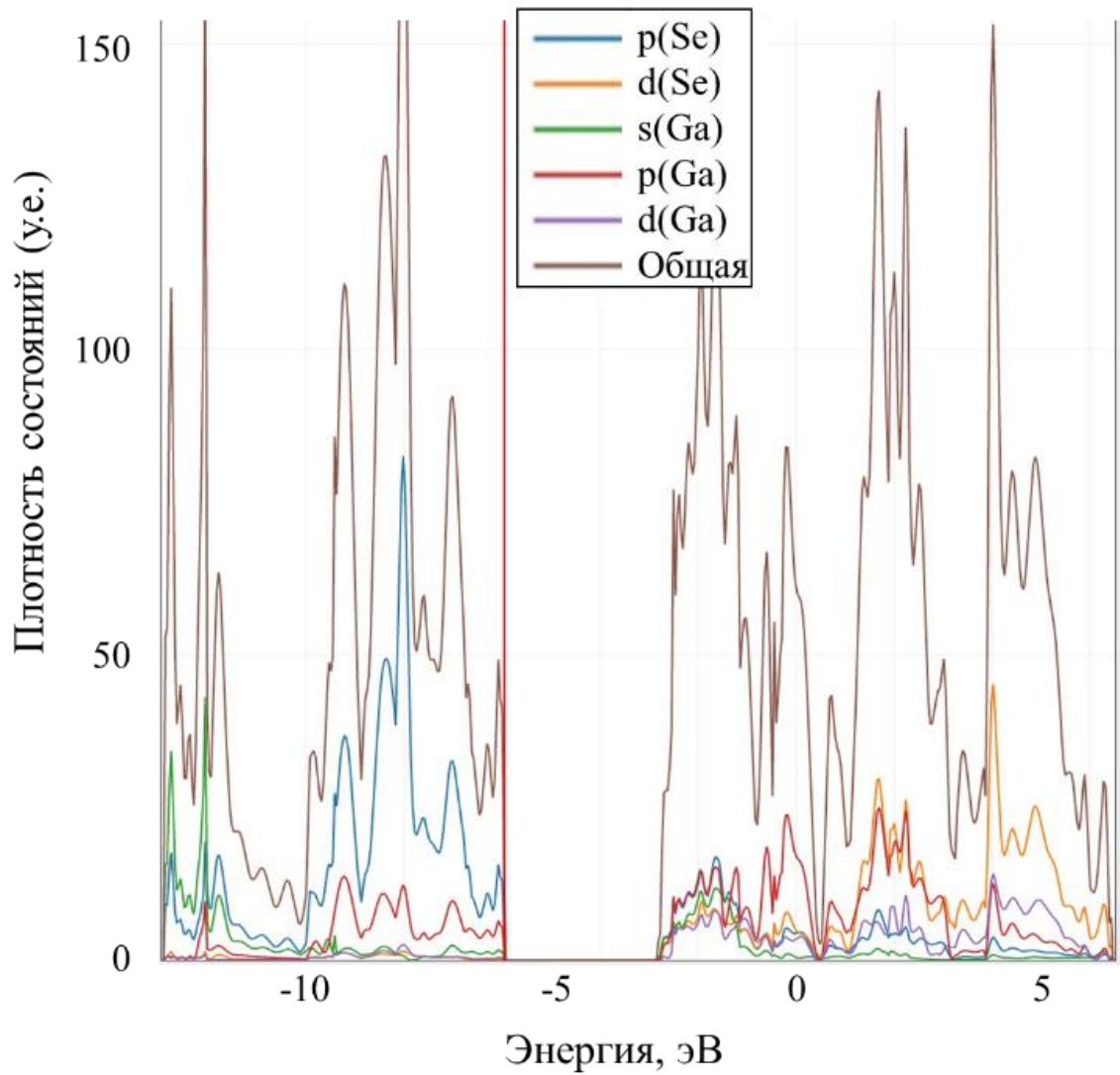
Приложение Д

Общая плотность электронных состояний и плотность, спроектированная на атомные орбитали для *бета*-монослоя GaSe (полная электронная плотность дана на ячейку из 4-х атомов, а парциальная — на формульную единицу из 2-х атомов).



Приложение Е

Общая плотность электронных состояний и плотность, спроектированная на атомные орбитали для *гамма*-монослоёв GaSe (полная электронная плотность дана на ячейку из 4-х атомов, а парциальная — на формульную единицу из 2-х атомов).



Приложение Ж

Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «кресло» (n, n), полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaSe. Расстояния Ga-Se приведены для двух неэквивалентных Ga-Se связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(8,8)	20.0	2.38 3.86	2.43 2.48	63.7	51.8	2.82
(10,10)	23.7	2.41 3.42	2.42 2.47	56.8	45.0	2.51
(12,12)	26.7	2.49 2.91	2.40 2.45	48.9	37.1	1.73
(14,14)	30.4	2.52 2.75	2.40 2.45	41.5	29.6	1.74
(16,16)	34.4	2.52 2.68	2.41 2.45	36.0	24.1	1.91
(18,18)	38.4	2.52 2.64	2.42 2.45	32.0	20.1	2.10
(20,20)	42.4	2.52 2.62	2.42 2.45	29.0	17.2	2.27
(22,22)	46.5	2.52 2.60	2.42 2.45	26.9	15.0	2.41
(24,24)	50.6	2.51 2.59	2.43 2.46	25.1	13.3	2.52
(26,26)	54.7	2.51 2.58	2.43 2.46	23.8	11.9	2.60
(28,28)	58.8	2.51 2.57	2.43 2.46	22.7	10.8	2.68
(30,30)	63.0	2.51 2.56	2.44 2.46	21.8	10.0	2.73
(32,32)	67.1	2.51 2.55	2.44 2.46	21.1	9.3	2.77
(34,34)	71.2	2.51 2.55	2.44 2.46	20.5	8.7	2.79

Приложение 3

Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «зигзаг» $(n, 0)$, полученных сворачиванием *бета*-монослоя GaSe. Расстояния Ga-Se приведены для двух неэквивалентных Ga-Se связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(10,0)	14.8	2.37 3.04	2.43 2.47	101.4	89.6	1.22
(12,0)	17.1	2.39 2.94	2.42 2.46	87.2	75.3	1.14
(14,0)	19.3	2.42 2.86	2.41 2.45	75.0	63.2	1.15
(16,0)	21.5	2.43 2.80	2.41 2.45	65.0	53.2	1.23
(18,0)	23.8	2.45 2.75	2.41 2.45	57.0	45.2	1.33
(20,0)	26.0	2.46 2.71	2.41 2.45	50.6	38.7	1.42
(22,0)	28.3	2.47 2.68	2.42 2.45	45.5	33.6	1.50
(24,0)	30.5	2.48 2.66	2.42 2.45	41.3	29.5	1.59
(26,0)	32.8	2.48 2.64	2.42 2.45	38.0	26.1	1.69
(28,0)	35.1	2.48 2.62	2.43 2.45	35.2	23.3	1.79
(30,0)	37.4	2.49 2.61	2.43 2.46	32.8	21.0	1.89
(32,0)	39.7	2.49 2.60	2.43 2.46	30.9	19.1	1.98
(34,0)	42.1	2.49 2.59	2.43 2.46	29.3	17.5	2.07
(36,0)	44.4	2.49 2.58	2.43 2.46	27.9	16.1	2.15
(38,0)	46.8	2.49 2.57	2.44 2.46	26.7	14.9	2.22
(40,0)	49.1	2.49 2.57	2.44 2.46	25.7	13.9	2.27
(42,0)	51.5	2.49 2.56	2.44 2.46	24.9	13.0	2.32

Приложение И

Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «кресло» (n, n), полученных сворачиванием γ -монослоя GaS. Расстояния Ga-S приведены для двух неэквивалентных Ga-S связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(10,10)	23.2	2.30 3.33	2.34 2.38	54.0	40.6	2.72
(12,12)	26.1	2.36 2.87	2.33 2.33	47.7	34.2	2.10
(16,16)	33.1	2.41 2.58	2.31 2.34	35.2	21.7	2.27
(20,20)	40.9	2.41 2.51	2.32 2.34	28.3	14.8	2.59
(24,24)	48.7	2.41 2.48	2.32 2.35	24.4	10.9	2.81
(28,28)	56.6	2.40 2.46	2.33 2.35	22.0	8.5	2.96
(32,32)	64.6	2.40 2.44	2.33 2.35	20.4	7.0	3.06
(34,34)	68.6	2.40 2.44	2.33 2.36	19.8	6.4	3.11

Приложение К

Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «зигзаг» $(n, 0)$, полученных сворачиванием γ -монослоя GaS. Расстояния Ga-S приведены для двух неэквивалентных Ga-S связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-S})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(16,0)	20.9	2.32 2.68	2.31 2.32	62.8	49.3	2.72
(20,0)	25.2	2.35 2.60	2.32 2.32	49.2	35.7	2.10
(24,0)	29.5	2.37 2.55	2.32 2.33	40.3	26.8	2.27
(28,0)	33.9	2.37 2.51	2.32 2.34	34.3	20.8	2.59
(32,0)	38.3	2.38 2.49	2.33 2.34	30.1	16.7	2.81
(36,0)	42.8	2.38 2.47	2.33 2.35	27.1	13.7	2.96

Приложение Л

Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «кресло» (n, n), полученных сворачиванием γ -монослоя GaSe. Расстояния Ga-Se приведены для двух неэквивалентных Ga-Se связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(10,10)	24.1	2.40 3.46	2.45 2.50	53.9	41.4	2.49
(12,12)	27.2	2.47 3.00	2.44 2.44	48.1	35.5	1.81
(16,16)	34.5	2.52 2.70	2.42 2.45	36.0	23.5	1.88
(20,20)	42.6	2.52 2.62	2.43 2.45	29.4	16.8	2.19
(24,24)	50.8	2.52 2.59	2.43 2.46	25.5	13.0	2.40
(28,28)	59.0	2.51 2.57	2.44 2.46	23.2	10.6	2.55
(32,32)	67.3	2.51 2.56	2.44 2.46	21.6	9.1	2.66
(34,34)	71.4	2.51 2.55	2.45 2.47	21.0	8.5	2.70

Приложение М

Геометрические и энергетические параметры нанотрубок типа «зигзаг» $(n, 0)$, полученных сворачиванием γ -монослоя GaSe. Расстояния Ga-Se приведены для двух неэквивалентных Ga-Se связей.

Тип нанотрубки	$d, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внеш}}, \text{Å}$	$r(\text{Ga-Se})_{\text{внутр}}, \text{Å}$	$E_{\text{form}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{strain}}, \text{кДж/моль}$	$E_g, \text{эВ}$
(16,0)	21.8	2.43 2.80	2.41 2.43	62.9	50.4	1.32
(20,0)	26.2	2.46 2.71	2.43 2.43	49.8	37.2	1.49
(24,0)	30.7	2.47 2.66	2.43 2.44	41.0	28.5	1.72
(28,0)	35.3	2.48 2.63	2.43 2.45	35.2	22.6	1.92
(32,0)	39.9	2.49 2.60	2.44 2.45	31.1	18.6	2.10
(36,0)	44.6	2.49 2.58	2.44 2.46	28.2	15.7	2.25