

УДК 539

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЗА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ВИСМУТЕНА И ЕГО СТАБИЛЬНОСТЬ

А. Ю. Моркина

alinamorkina@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 23.03.2021

Аннотация. Активность в исследовании новых материалов с пониженной размерностью привела к появлению интереса к двумерным моноэлементным структурам, таким как: монослойный фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, известные как двумерные пниктогены. Будучи последним элементом в группе VA, висмутен вызвал значительный интерес, благодаря своим уникальным электронным и механическим свойствам и улучшенной стабильности. Однако висмутен обладает большой площадью поверхности за счет своей гофрированной 2D-структуры, поэтому важно изучить его устойчивость по отношению к другим молекулам. Представлено исследование адсорбционной активности и особенностей тонкой структуры висмутена при взаимодействии с молекулами окружающей среды.

Ключевые слова: 2D-пниктогены; висмутен; химическая адсорбция; двумерные материалы; оксид азота; диоксид азота.

ВВЕДЕНИЕ

После открытия графена в 2004 году возникла огромная тенденция в разработке материалов с уменьшенными размерами. Будучи принципиально отличными от объемных материалов, в некоторых случаях эти тонкие пленки демонстрируют необычное поведение в своей нелинейной динамике [1], а также по физическим, химическим и механическим свойствам [2]. На сегодняшний день известно несколько сотен различных двумерных материалов с необычными свойствами, которые включают аллотропы различных элементов, таких как графен и его производные (рис. 1), силикон, германий, фосфорен, висмутен и т.д., дихалькогениды переходных металлов (например, TaS₂, TaSe₂, MoS₂, MoSe₂, WTe₂), гексагональный нитрид бора (BN) и т.д. [3]. Эти группы материалов обладают хорошей оптической прозрачностью, отличной механической гибкостью, высокой механической прочностью, а также уникальными электри-

ческими свойствами, что значительно облегчает их применение в электронике, оптоэлектронике и т.д.

Исследование низкоразмерных пниктогенов, инициированных синтезом ультратонкого черного фосфора, в последнее время стало быстро развивающейся областью, раскрывающей захватывающие свойства, которая предлагает разнообразные применения в гибкой электронике, спинтронике, термоэлектрике и сенсорах [4–10]. К этой группе элементов относятся азот, фосфорен, арсенин, антимонен, висмутен, перечисленные здесь в порядке возрастания атомной массы. Эти материалы могут иметь несколько типов конструкции, а именно: изогнутая, симметричная «стиральная доска», асимметричная «стиральная доска» и квадратный восьмиугольник [11]. Помимо этих четырех типов однослойных структур, недавние исследования выявили различные аллотропы. Важным отличием между монослоями пниктогенов (вещества 15 группы)

и графеном является наличие щели в электронном спектре, что делает их хорошим кандидатом на основу светоизлучающих устройств. Другой важной особенностью двумерных пниктогенов является широкий диапазон значений ширины запрещенной зоны [12], что является важным для потенциального применения в широкополосном фотоответе. Среди различных аллотропов монослоев 15-й группы α -фосфорен, α -висмутен и β -висмутен являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 1,83, 0,36 и 0,99 эВ [13].

Висмутен, являющийся последним химическим элементом 15 группы с экстраординарными оптоэлектронными, каталитическими и биосовместимыми свойствами, был успешно синтезирован посредством интеркалированного кислотой отслаивания [14].

Важной особенностью висмутена, как и других двумерных пниктогенов, является повышенная адсорбция молекул газа по сравнению с графеном из-за их изогнутой конфигурации на основе sp^3 -гибридизации, что позволяет использовать их в конструкции биосенсора [15–17]. Было показано, что адсорбция некоторых молекул окружающей среды приводит к изменению электронных, транспортных и оптических свойств изогну-

того висмутена, в то время как нанотрубки висмутена можно использовать в качестве материала для обнаружения молекул газов NH_3 , NO_2 и PH_3 [17–21]. Текущая работа посвящена систематическому анализу адсорбционного поведения различных молекул газа и связанных с ним модификаций тонкой структуры в исходном висмутене с помощью метода теории функционала плотности.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Энергия адсорбции часто является ключевой величиной, в частности, при взаимодействии между молекулами и поверхностями материалов. Энергия адсорбции является мерой прочности связи адсорбированных атомов и молекул с поверхностью, что является очень важным критерием при исследовании химической активности материалов. Поскольку в теории функционала плотности при расчетах находятся полные энергии систем, энергия адсорбции рассчитывается как разность между энергией составной системы и энергиями ее частей. Например, энергия адсорбции молекулы (E_a) на поверхности рассчитывается как:

$$\Delta E_a = E_{\text{поверхность} + \text{молекула}} - E_{\text{поверхность}} - E_{\text{молекула}}$$

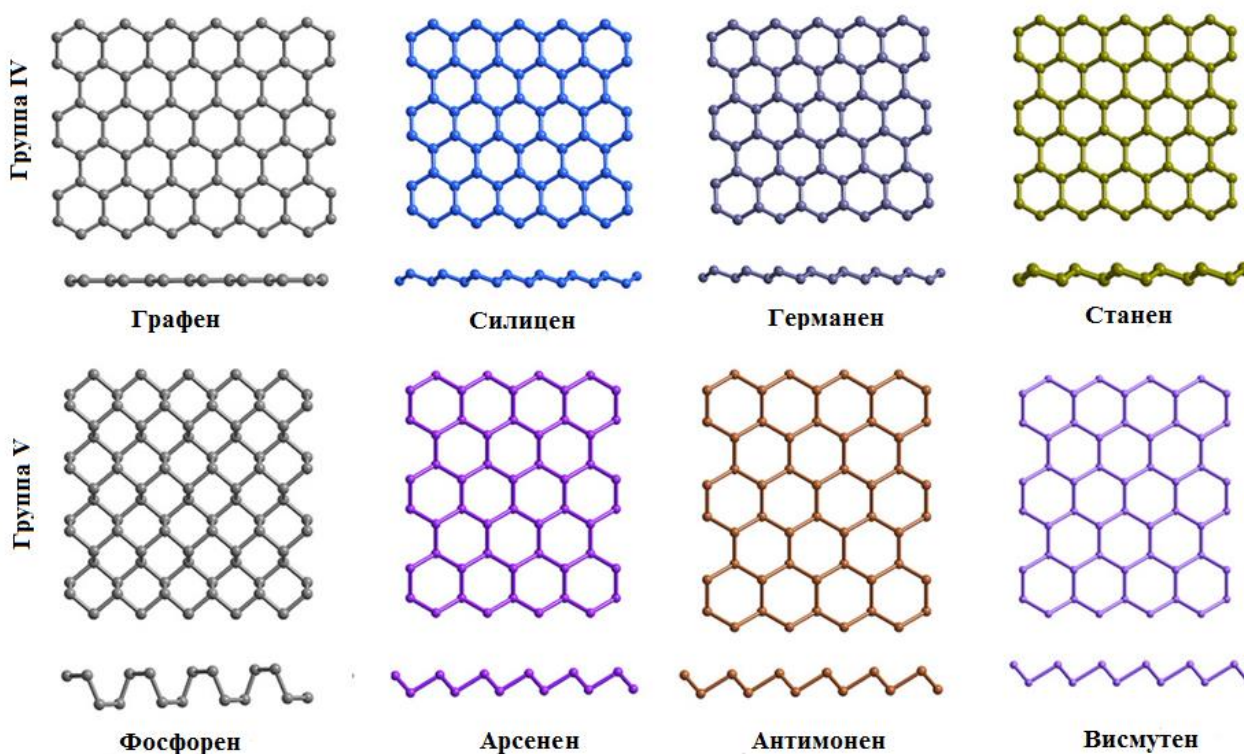


Рис. 1. Виды двумерных материалов

Энергия адсорбции ΔE может быть преобразована в свободную энергию, принимая во внимание изменение нулевой энергии ΔZPE и энтропии ΔS между составной системой и ее частями:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S,$$

где T – температура.

Расчеты из первых принципов выполняются на основе теории функционала плотности (DFT), реализованной с помощью пакета моделирования Vienna *ab initio* simulation package (VASP). Все структуры подвергались полной релаксации до достижения атомных сил и уровня полной энергии менее 0.01 эВ / Å и 10^{-6} эВ соответственно. Вычисление зонной структуры исходного висмутена с помощью гибридного функционала (HSE06) использовалось для изменения значения ширины запрещенной зоны, которое обычно недооценивается для полупроводников путем расчетов в обобщенном градиентном приближении (GGA). Величина запрещенной зоны, предсказанная расчетом HSE06, составляла $0,98$ эВ, в то время как оценка расчетов PBE GGA приводила к значению $0,56$ эВ.

Параметры релаксированной решетки монослоя висмутена, оцененные методами HSE06 и PBE GGA, составляли $a = b = 4,38$ Å (значение GGA и HSE). Расчеты PBE GGA были выполнены для всех рассмотренных систем, чтобы избежать ресурсоемких гибридных функциональных расчетов. Эффекты были рассмотрены на основе модели, включающей одну молекулу на слое суперячейки висмутена $5 \times 5 \times 1$. Чтобы избежать дублирования взаимодействия элементарных ячеек, было введено вакуумное пространство 20 Å. В расчетах использовалось ограничение кинетической энергии 400 эВ.

Рассмотрение нековалентных химических взаимодействий между молекулами и поверхностью висмутена было смоделировано с помощью поправки Ван-дер-Ваальса по функционалу Becke88 (optB88).

Энергия адсорбции (E_a) молекулы на висмутене была рассчитана как:

$$E_a = E_{Bi+mol} - E_{Bi} - E_{mol}, \quad (1)$$

где E_{Bi+mol} , E_{Bi} и E_{mol} – энергии адсорбированного молекулой висмутена, изолированного висмутена и молекулы соответственно. Перенос заряда между молекулой и поверхностью висмутена был рассчитан как дифференциальная плотность заряда (DCD) $\Delta\rho(r)$, которая была определена как:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{Bi+mol}(r) - \rho_{Bi}(r) - \rho_{mol}(r), \quad (2)$$

где $\rho_{Bi+mol}(r)$, $\rho_{Bi}(r)$ и $\rho_{mol}(r)$ – плотности заряда, адсорбированного молекулой висмутена, изолированного висмутена и молекулы соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 представлены результаты моделирования адсорбции молекул H_2 , NO и NO_2 на поверхности Bi .

Адсорбция NO. На рисунке показана стабильная конфигурация и график изоповерхности DCD (дифференциальная плотность заряда) для молекулы NO, адсорбированной на висмутене. Минимальное энергетическое состояние соответствует наклонной конфигурации молекулы NO, расположенной вблизи центра отверстия шестиугольника с $d = \sim 1.87$ Å. График DCD на рисунке демонстрирует накопление электронов в адсорбированной молекуле NO и потерю электронов в атомах Bi . Анализ переноса заряда показывает, что NO действует как акцептор висмутена с переносом заряда $0,09 e$ от поверхности к молекуле. Молекула NO имеет относительно сильное взаимодействие с висмутом с $E_a = -0,33$ эВ, что сравнимо с поглощением NO на фосфорене, что несколько ниже, чем поглощение NO на антимонене и больше, чем поглощение NO на графене, арсенене и InSe.

Адсорбция NO_2 . Среди типичных малых молекул было предсказано, что молекула NO_2 из-за ее большого дипольного момента наиболее сильно взаимодействует с большинством двумерных материалов. Молекула NO_2 обладает гораздо более сильным взаимодействием с висмутом ($E_a = -0,99$ эВ), чем с графеном, фосфореном, антимоненом, арсененом и InSe. Молекула имеет наклонную геометрию и расположена на расстоянии $d = \sim 1,83$ Å над шестиугольным отвер-

стием. Исоповерхностный график показывает акцепторное поведение NO_2 на висмутене с большим количеством электронов ($\sim 0,25 e$), перенесенных с поверхности висмутена на молекулу NO_2 . Это можно объяс-

нить большой разницей в значениях электроотрицательности атомов N и O по сравнению с атомами *Bi*. Подобное акцепторное поведение NO_2 было с InSe, фосфореном и антимоненом.

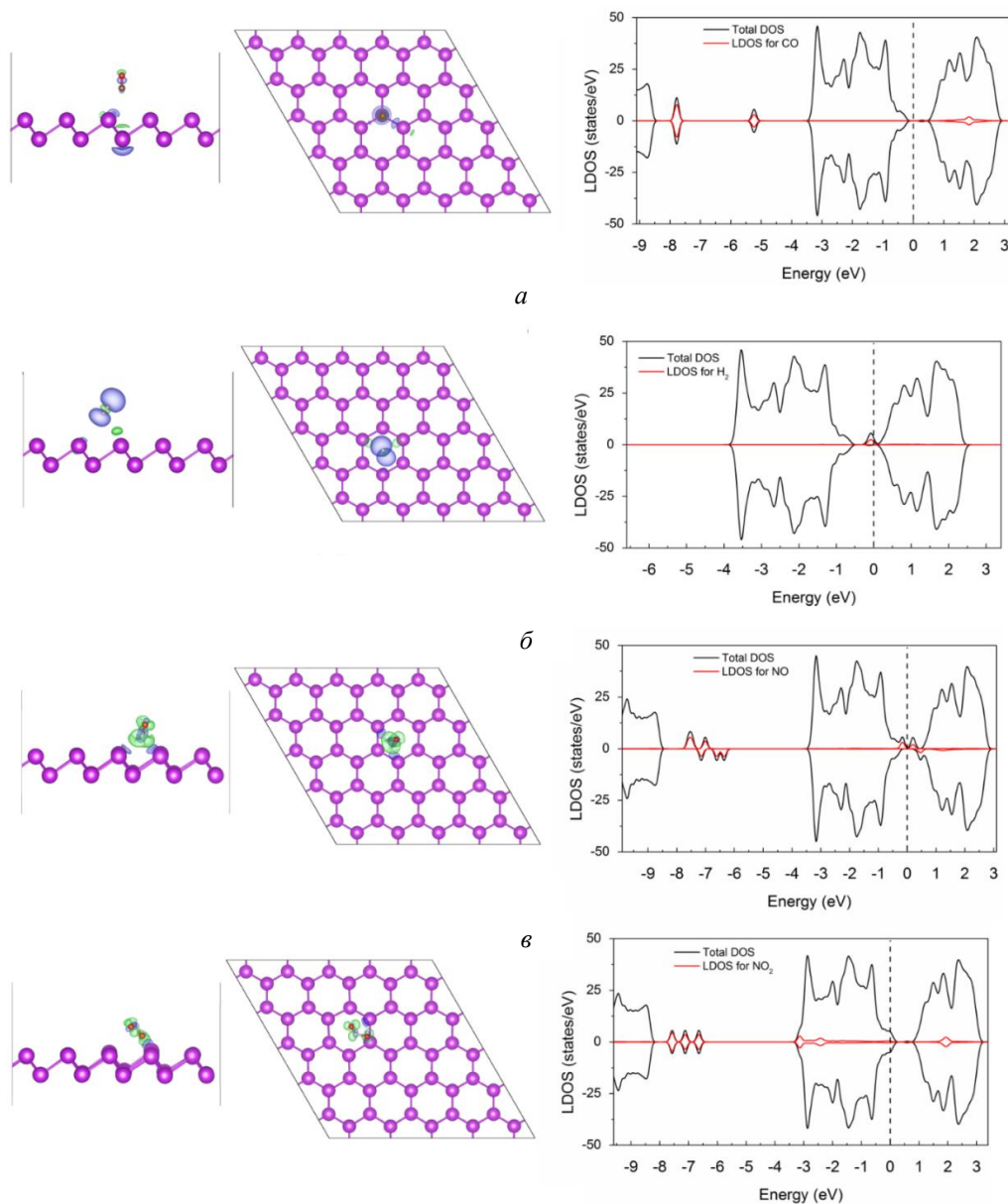


Рис. 2. (Цветные версии рисунков представлены на сайте). Вид сверху и вид сбоку конфигурации с наименьшей энергией в сочетании с графиками изоповерхности DCD ($10^{-3} \times \text{Å}^{-3}$) для молекулы газа, адсорбированного висмутеном. Зеленый (синий) цвет представляет накопление (истощение) электронов. правая часть рисунка представляет общее DOS висмутена (черная линия) и общее DOS (синяя пунктирная линия) и LDOS (красная линия) адсорбированного молекулой газа висмутена. Черные пунктирные линии показывают уровень Ферми. Тип поглощенной молекулы: *a* – адсорбция CO ; *б* – H_2 ; *в* – NO ; *г* – NO_2

H₂ адсорбция. На рис. 3 показана конфигурация с наименьшей энергией и графики изоповерхности DCD для висмутена, адсорбирующего H₂. Молекула H₂, адсорбированная на поверхности висмутена, принимает наклонную конфигурацию со связью Н-Н, расположенной над отверстием шестиугольника, и один из атомов Н находится непосредственно над атомом *Bi* с $d = 2,92 \text{ \AA}$ и $E_a = 0,008 \text{ эВ}$. Энергия адсорбции H₂ на висмутене примерно в пять раз ниже, чем для InSe, арсенена, и антимонена, и на порядок ниже, чем для графена и фосфорена. Следовательно, легкое выделение водорода является выгодной особенностью висмутена, который может быть использован для разработки новых технологий хранения водорода.

На рис. 3 показаны конфигурации решетки висмутена, деформированные в результате абсорбции молекул. Анализ эволюции длин связей и значений валентных углов позволяет сделать вывод, что изменение значения углов достигает 5 %, в то время как длина связей меняется не более чем на 0,5 %. Данный факт можно объяснить

тем, что аккомодационный механизм растяжения валентных связей является значительно более энергоемким, чем взаимный разворот этих связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье представлены результаты анализа и моделирования адсорбции молекул газов окружающей среды висмутеном. Были найдены конфигурации, соответствующие минимальным значениям энергии и изучены перераспределения зарядов, определен тип взаимодействия (донорный или акцепторный), реализуемого в результате адсорбции.

Установлено, что наиболее значительное перераспределение зарядов наблюдается в результате адсорбции молекулы NO₂, что также отражается на эволюции длины связей и углов их разориентации. Было установлено, что основным механизмом аккомодации деформации, связанной с адсорбцией молекул является разворот валентных связей в силу меньшей энергоемкости по сравнению с растяжением объединенных электронных оболочек.

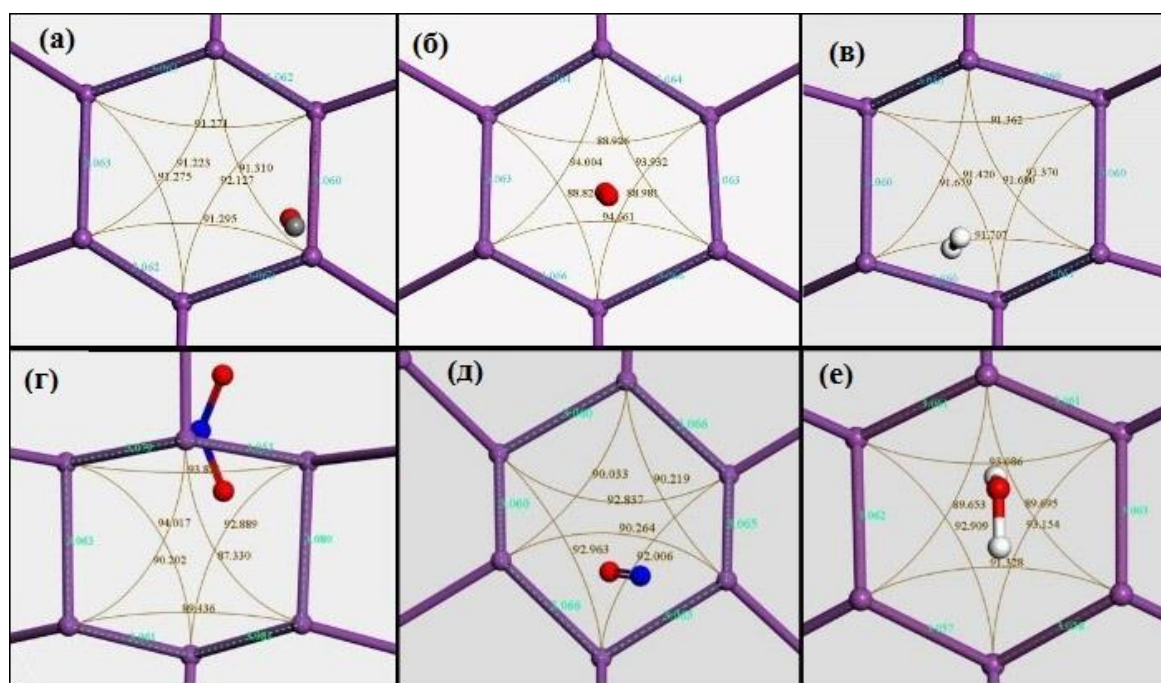


Рис. 3. Угол связи, индуцированный поглощением молекулы, и эволюция длины связи в структуре висмутена. Фиолетовый цвет обозначает атомы *Bi*, красный – атомы О, серый – атомы С, белый – атомы Н, синий – атомы N. *a* – представляет собой случай поглощения CO; *b* – O₂; *в* – H₂; *г* – NO₂; *д* – NO; *е* – H₂O

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A. K, Novoselov K. S. The rise of graphene // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6. Pp. 183-191. [A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", in *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.]
2. **Instability** of vibrational modes in hexagonal lattice / E. A. Korznikova, et al. // *The European Physical Journal B*. 2017. Vol. 90, no. 2. P. 23. [E. A. Korznikova, et al., "Instability of vibrational modes in hexagonal lattice", in *The European Physical Journal B*, vol. 90, no. 2, p. 23, 2017.]
3. **Gap** discrete breathers in strained boron nitride / E. Barani, et al. // *Physics Letters A*. 2017. Vol. 381, Iss. 41. Pp. 3553-3557. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.08.057. [E. Barani, et al., "Gap discrete breathers in strained boron nitride", in *Physics Letters A*, vol. 381, Iss. 41, pp. 3553-3557, 2017. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.08.057.]
4. **Delocalized** nonlinear vibrational modes in graphene: second harmonic generation and negative pressure / E. A. Korznikova, et al. // *Physica Status Solidi (B)*. 2019. Vol. 256, no. 1. P. 1800061. [E. A. Korznikova, et al., "Delocalized nonlinear vibrational modes in graphene: second harmonic generation and negative pressure", in *Physica Status Solidi (B)*, vol. 256, no. 1, p. 1800061, 2019.]
5. **Auxeticity** from nonlinear vibrational modes / S. V. Dmitriev, et al. // *Physica Status Solidi (B)*. 2016. Vol. 253, no. 7. Pp. 1310-1317. [S. V. Dmitriev, et al., "Auxeticity from nonlinear vibrational modes", in *Physica Status Solidi (B)*, vol. 253, no. 7, pp. 1310-1317, 2016.]
6. Nicoletti D., Cavalleri A. Nonlinear light-matter interaction at terahertz frequencies // *Advances in Optics and Photonics*. 2016. Vol. 8, Iss. 3. Pp. 401-464. DOI: 10.1364/AOP.8.000401. [D. Nicoletti, A. Cavalleri, "Nonlinear light-matter interaction at terahertz frequencies", in *Advances in Optics and Photonics*, vol. 8, Iss. 3, pp. 401-464, 2016. DOI: 10.1364/AOP.8.000401.]
7. **Thermal** conductivity and tensile response of phosphorene nanosheets with vacancy defects / B. Liu, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, no. 25. Pp. 13876-13887. [B. Liu, et al., "Thermal conductivity and tensile response of phosphorene nanosheets with vacancy defects", in *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 25, pp. 13876-13887, 2017.]
8. Xu X., Chen J., Li B. Phonon thermal conduction in novel 2D materials // *J. Phys. Condens. Matter*. 2016. Vol. 28, no. 48. P. 483001. DOI: 10.1088/0953-8984/28/48/483001. [X. Xu, J. Chen, B. Li, "Phonon thermal conduction in novel 2D materials", in *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 48, p. 483001, 2016. DOI: 10.1088/0953-8984/28/48/483001.]
9. **Strain** effects on the thermal conductivity of nanostructures / X. Li, et al. // *Physical Review B*. 2010. Vol. 81, Iss. 24. P. 245318. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245318. [X. Li, et al., "Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures", in *Physical Review B*, vol. 81, Iss. 24, p. 245318, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245318.]
10. **Pnictogen** (As, Sb, Bi) Nanosheets for Electrochemical Applications Are Produced by Shear Exfoliation Using Kitchen Blenders / R. Gusmão, et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. Vol. 56, Iss. 46. Pp. 14417-14422. DOI: 10.1002/anie.201706389. [R. Gusmão, et al., "Pnictogen (As, Sb, Bi) Nanosheets for Electrochemical Applications Are Produced by Shear Exfoliation Using Kitchen Blenders", in *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, Iss. 46, pp. 14417-14422, 2017. DOI: 10.1002/anie.201706389.]
11. **Environmental** stability of bismuthene: oxidation mechanism and structural stability of 2D pnictogens / A. A. Kistanov, et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. 2019. Vol. 7, no. 30. Pp. 9195-9202. [A. A. Kistanov, et al., "Environmental stability of bismuthene: oxidation mechanism and structural stability of 2D pnictogens", in *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, no. 30, pp. 9195-9202, 2019.]
12. **A First-Principles** Study on the Adsorption of Small Molecules on Arsenene: Comparison of Oxidation Kinetics in Arsenene, Antimonene, Phosphorene, and InSe / A. A. Kistanov, et al. // *ChemPhysChem*. 2019. Vol. 20, no. 4. Pp. 575-580. [A. A. Kistanov, et al., "A First-Principles Study on the Adsorption of Small Molecules on Arsenene: Comparison of Oxidation Kinetics in Arsenene, Antimonene, Phosphorene, and InSe", in *ChemPhysChem*, vol. 20, no. 4, pp. 575-580, 2019.]
13. **Adsorption** of Common Transition Metal Atoms on Arsenene: A First-Principles Study / A. A. Kistanov, et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019. Vol. 93, no. 6. Pp. 1088-1092. [A. A. Kistanov, et al., "Adsorption of Common Transition Metal Atoms on Arsenene: A First-Principles Study", in *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 93, no. 6, pp. 1088-1092, 2019.]
14. **Effect** of oxygen doping on the stability and band structure of borophene nanoribbons / A. A. Kistanov, et al. // *Chemical Physics Letters*. 2019. Vol. 728. Pp. 53-56. [A. A. Kistanov, et al., "Effect of oxygen doping on the stability and band structure of borophene nanoribbons", in *Chemical Physics Letters*, vol. 728, pp. 53-56, 2019.]
15. **Electronic** structure of graphene- and BN-supported phosphorene / A. R. Davletshin, et al. // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. Vol. 534. Pp. 63-67. [A. R. Davletshin, et al., "Electronic structure of graphene- and BN-supported phosphorene", in *Physica B: Condensed Matter*, vol. 534, pp. 63-67, 2018.]
16. **Novel** superconducting structures of BH 2 under high pressure / W.-H. Yang, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21. Pp. 5466-5473. DOI: 10.1039/C9CP00310J. [W.-H. Yang, et al., "Novel superconducting structures of BH 2 under high pressure", in *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, pp. 5466-5473, 2019. DOI: 10.1039/C9CP00310J.]
17. Boukhalov D. W., Katsnelson M. I. Enhancement of Chemical Activity in Corrugated Graphene // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113, no. 32. Pp. 14176-14178. DOI: 10.1021/jp905702e. [D. W. Boukhalov, M. I. Katsnelson, "Enhancement of Chemical Activity in Corrugated Graphene", in *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14176-14178, 2009. DOI: 10.1021/jp905702e.]
18. **Mechanical** Properties of Two-Dimensional sp²-Carbon Nanomaterials / R. M. Babicheva, et al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2019. Vol. 129. Pp. 66-71. [R. M. Babicheva, et al., "Mechanical Properties of Two-Dimensional sp²-Carbon Nanomaterials", in *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 129, pp. 66-71, 2019.]
19. **Graphene** nanoribbon as an elastic damper / I. Evazzade, et al. // *Nanotechnology*. 2018. Vol. 29, no. 21. P. 215704. [I. Evazzade, et al., "Graphene nanoribbon as an elastic damper", in *Nanotechnology*, vol. 29, no. 21, p. 215704, 2018.]

20. **Ma T., Li B., Chang T.** Chirality- and curvature-dependent bending stiffness of single layer graphene // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 99. P. 201901. DOI: 10.1063/1.3660739. [T. Ma, B. Li, T. Chang, "Chirality- and curvature-dependent bending stiffness of single layer graphene", in *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 201901, 2011. DOI: 10.1063/1.3660739.]

21. **Miró P., Audiffred M., Heine T.** An atlas of two-dimensional materials // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. Pp. 6537-6554. DOI: 10.1039/C4CS00102H. [P. Miró, M. Audiffred, T. Heine, "An atlas of two-dimensional materials", in *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 6537-6554, 2014. DOI: 10.1039/C4CS00102H.]

ОБ АВТОРЕ

МОРКИНА Алина Юрьевна, студент каф. МИФМ.

METADATA

Title: Analysis of the influence of environmental gas molecules on the geometric parameters of the bismuthene structure and its stability.

Author: A. Y. Morkina

Affiliation:

Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

Email: alinamorkina@yandex.ru

Language: Russian.

Source: *Vestnik UGATU* (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 25, no. 2 (92), pp. 10-16, 2021. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

Abstract: The activity in the study of new materials with reduced dimension has led to the emergence of interest in two-dimensional mono-element structures such as mono-layer phosphorus, arsenic, antimony and bismuth, known as two-dimensional pnictogens. As the last element in the VA group, bismuthene has attracted considerable interest due to its unique electronic and mechanical properties and improved stability. However, bismuthene has a large surface area due to its corrugated 2D-structure, so it is important to study its resistance to other molecules. This work presents a study of the chemical activity and features of the fine structure of bismuthene when interacting with environmental molecules.

Key words: 2D-pnictogens; bismuthene; chemical adsorption; two-dimensional materials; nitrogen oxide; nitrogen dioxide.

About author:

MORKINA, Alina Yuryevna, student of Dept. of Materials Sci. and Physics of Metals.