

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В МОНОСЛОЯХ И НАНОПЛАСТИНКАХ SnS

© 2016 г. А.И. ЛЕБЕДЕВ

Московский государственный университет
e-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

Введение

В последнее время, в особенности после проведения первых экспериментальных исследований графена в 2005 году, резко возрос интерес к квазидвумерным структурам – монослоям и нанопластинкам толщиной в несколько монослоев. Полупроводниковые системы в квазидвумерном виде приобретают новые удивительные свойства. В этом плане исследование сульфида олова SnS, который в объемном виде является слоистым полупроводником и может быть легко расщеплен до монослоев и нанопластинок химическими методами, представляет несомненный интерес. Среди интересных идей, стимулирующих этот интерес, выделяются использование наноструктур из SnS для термоэлектрического преобразования энергии [1] и недавно предсказанное теоретиками сегнетоэлектричество в монослоях SnS, которое предполагает возможность практического использования свойственного сегнетоэлектрикам пьезоэффекта в гибких квазидвумерных структурах [2].

В настоящей работе из первых принципов будут рассчитаны сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства монослоев и нанопластинок из SnS.

Техника вычислений

Представленные в настоящей работе расчеты проводились из первых принципов в рамках метода функционала плотности с использованием программы ABINIT и псевдопотенциалов, построенных в приближении локальной плотности (LDA). Максимальная энергия плоских волн составляла 30 Ha (816 eV), интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монхорста-Пака размером $8 \times 8 \times 4$. Равновесные параметры решетки и положения атомов находились путем релаксации сил, действующих на атомы, до величины $2 \cdot 10^{-6}$ Ha/Bohr (0.1 meV/Å). Для расчетов фононного спектра, упругих и пьезоэлектрических модулей использовались формулы, полученные для функционала плотности в рамках теории возмущений. Поляризация вычислялась методом фазы Берри.

Фазовые соотношения в объемных образцах

Расчет энергий различных возможных фаз в SnS показывает, что основным состоянием в объемных образцах в согласии с экспериментом является структура *Pnma*. Энергии фаз *Cmcm* и *Fm3m* на 20.1 и 49.3 meV выше энергии фазы *Pnma*. Анализ устойчивости этих фаз путем расчета их фононных спектров показывают, что структуры *Fm3m* и *Pnma* удовлетворяют критерию устойчивости, то есть фаза *Fm3m*, имеющая более высокую энергию, является метастабильной. Что касается фазы *Cmcm*, то в ее фононном спектре наблюдаются одновременно две неустойчивости: сегнетоэлектрическая неустойчивость в центре зоны Бриллюэна и неустойчивость на границе зоны Бриллюэна в точке Y. Частоты этих мод равны, соответственно, $63i$ и $35i$. Сегнетоэлектрическая неустойчивость приводит к фазовому переходу из фазы *Cmcm* в фазу *Cmc2₁*, энергия которой выше энергии фазы *Pnma*, а конденсация неустойчивого фо-

нона в точке Y переводит кристалл в упомянутую выше фазу основного состояния $Pnma$. Интересно, что в фазе $Cmcm$ две указанные неустойчивости конкурируют между собой и при появлении структурных искажений, описываемых неустойчивым фоном в точке Y , сегнетоэлектрическая неустойчивость подавляется. Это позволяет ожидать, что при уменьшении величины структурных искажений кристалл может стать сегнетоэлектриком.

О склонности структуры $Pnma$ к разбиению на отдельные монослои при ее растяжении вдоль оси z можно судить по резкому возрастанию компоненты S_{33} тензора упругой податливости кристалла, которая при некотором критическом давлении p_c обращается в бесконечность и кристалл разрывается на отдельные монослои. Давление разрыва p_c определялось как максимальное внутреннее давление в ячейке, которое можно получить при изменении параметра решетки c и полной релаксации двух других параметров решетки и положений атомов. Фаза $Pnma$ в SnS разрывается при 28.8 kbar. Разрыв фазы $Fm3m$ происходит сложнее, поскольку при растяжении кристалла (симметрия которого при деформации понижается до $I4/mmm$) при 10.1 kbar возникает сегнетоэлектрическая неустойчивость с поляризацией вдоль оси z и он переходит в структуру $I4mm$. Разрыв этой фазы происходит при давлении 46.7 kbar.

Фазовые соотношения в монослоях

Для моделирования структуры монослоев и расчета их физических свойств использовались периодические структуры, полученные путем сильного растяжения обсуждавшихся выше структур $Fm3m$, $Cmcm$ и $Pnma$ в направлении оси z . При этом между слоями появляются «вакуумные зазоры», а расстояния между атомами внутри монослоев меняются не очень сильно. После разбиения структуры с пр. гр. $Fm3m$ на монослои получается ячейка с пр. гр. $P4/nmm$ (понижение симметрии связано с тем, что поверхность монослоев слегка гофрирована). При разбиении объемных структур с пр. гр. $Cmcm$ и $Pnma$ мы остаемся в рамках тех же пространственных групп. Использование различных структур при моделировании монослоев позволит нам позже изучить свойства нанопластинок с разными вариантами сопряжения монослоев.

С увеличением толщины вакуумного зазора структура и энергии обсуждаемых фаз закономерно изменяются. При увеличении периода c энергии всех фаз сначала быстро возрастают, а затем выходят на насыщение при $c > 25 \text{ Bohr}$; дальнейшие изменения энергии не превышают 0.05 meV на формульную единицу. Это позволяет считать период $c = 25 \text{ Bohr}$ достаточным для моделирования свойств изолированных монослоев. При увеличении c разность энергий фаз $P4/nmm$ и $Cmcm$ резко уменьшается, а энергия фазы $Pnma$ оказывается заметно ниже. О малости межслоевого взаимодействия можно также судить по остаточному давлению в структуре с фиксированным периодом c . Так, при $c = 25 \text{ Bohr}$ это давление составляет 0.04 kbar , то есть оно почти в 1000 раз меньше давления разрыва.

При растяжении фазы $Pnma$ увеличение периода c приводит к сближению длин коротких и длинных связей Sn-S в плоскости слоя, разность которых становится менее 0.001 \AA при $c > 20 \text{ Bohr}$. При этом атомы Sn и S с двух сторон пакета становятся напротив друг друга, как в фазе $Cmcm$, однако в структуре все равно остается небольшой сдвиг пар вертикально расположенных атомов в горизонтальной плоскости, так что структура продолжает описываться пр. гр. $Pnma$. Расчеты фоннного спектра структуры $Cmcm$ подтверждают, что в точке Z действительно наблюдаются слабые неустойчивые моды, приводящие к искажению структуры, однако частоты этих мод быстро убывают с ростом c , из чего можно сделать вывод о том, что причиной этих искажений является межслоевое взаимодействие и поэтому при растяжении структуры $Pnma$ она асимптотически переходит в структуру $Cmcm$.

Расчеты, выполненные для монослоев SnS со структурой $P4/nmm$, находят в их фоннном спектре неустойчивую двукратно вырожденную сегнетоэлектрическую моду частотой $36.9i \text{ cm}^{-1}$ в точке Γ и пять неустойчивых мод в точке Z на границе зоны Бриллюэна. Последние представляют собой двукратно вырожденную антисегнетоэлектрическую моду, коалесцентную моду с частотой $0.199i \text{ cm}^{-1}$ (о ней мы будем говорить ни-

же) и очень слабую ($0.029i \text{ cm}^{-1}$) двукратно вырожденную сдвиговую моду, описывающую параллельный сдвиг соседних монослоев относительно друг друга. Частота антисегнетоэлектрической моды, в которой смещения атомов в плоскости $xу$ в соседних монослоях направлены антипараллельно, отличается от частоты сегнетоэлектрической моды менее, чем на 0.001 cm^{-1} , что указывает на слабое взаимодействие поляризации в соседних монослоях.

Сравнение энергий двух возможных полярных фаз SnS со структурами $Abm2$ и $Pmn2_1$, возникающих при сегнетоэлектрическом искажении структуры $P4/nmm$ и отвечающих направлениям спонтанной поляризации $[110]$ и $[100]$, показывает, что энергия фазы $Pmn2_1$ ниже; фаза $Abm2$ к тому же неустойчива относительно поворота вектора поляризации. Анализ фононного спектра полярной фазы $Pmn2_1$ не находит в нем неустойчивых мод в точке Γ , а слабые неустойчивые моды, наблюдаемые в точке Z , связаны с проявлением слабого взаимодействия между монослоями.

Анализ фононного спектра монослоев SnS со структурой $Cmcm$ находит в нем двукратно вырожденную сегнетоэлектрическую моду в точке Γ ($36.9i \text{ cm}^{-1}$) и четыре неустойчивых моды в точке Z : антисегнетоэлектрическую моду с практически той же частотой, коалесцентную моду ($0.197i \text{ cm}^{-1}$) и очень слабую моду ($0.030i \text{ cm}^{-1}$), описывающую искажение структуры в фазу $Pnmm$. Сравнение энергий возможных сегнетоэлектрических фаз со структурами $Cmc2_1$, $Ama2$ и Cc , которые получаются при сегнетоэлектрическом искажении структуры $Cmcm$, показывает, что одинаковую наименьшую энергию имеют фазы $Cmc2_1$ и $Ama2$. Они отвечают направлениям спонтанной поляризации $[100]$ и $[010]$.

Сравнение энергий всех найденных фаз показывает, что среди возможных структур, в которые переходят монослои SnS, энергетически наиболее выгодными оказываются фазы $Pnma$ и $Cmc2_1$. При этом, если пренебречь неустойчивыми модами в точке Z , то обе эти структуры удовлетворяют критерию устойчивости.

В этом результате нет ничего неожиданного, так как в пределе $c \rightarrow \infty$ оба найденных решения физически эквивалентны друг другу и отличаются только ориентацией поляризации в соседних практически не взаимодействующих монослоях. «Неполярная» фаза $Pnma$ на самом деле не противоречит полярному решению $Cmc2_1$ поскольку в структуре SnS с пр. гр. $Pnma$ имеется операция $(1/2-x, 1/2-y, z+1/2)$, обращающая направление поляризации в плоскости $xу$ при сдвиге на половину периода решетки вдоль длинной оси z , то есть структура $Pnma$ по сути является антисегнетоэлектрической. Учитывая, что фазы $Cmc2_1$ и $Pmn2_1$ характеризуются одним и тем же направлением поляризации, но возникают в структурах с различным способом сопряжения соседних монослоев, в пределе $c \rightarrow \infty$ эти различия становятся несущественными и основным состоянием в монослоях SnS становится структура $Pmn2_1$.

Коалесценция монослоев и свойства двухслойных нанопластинок

Как отмечалось выше, в фононном спектре всех промоделированных монослоев SnS наблюдается слабая неустойчивая мода, собственный вектор которой описывает коалесценцию (слипание) монослоев в одну двухслойную нанопластинку. Так, при $c = 20 \text{ Bohr}$ частота этой моды равна $1.87i \text{ cm}^{-1}$ для структуры $P4/nmm$ и $1.92i \text{ cm}^{-1}$ для структуры $Cmcm$. С увеличением толщины вакуумного зазора частота коалесцентной моды быстро уменьшается.

Коалесценция монослоев SnS с образованием нанопластинок толщиной в два монослоя действительно оказывается энергетически выгодной. Выигрыш энергии зависит от того, образуется ли нанопластинка путем сопряжения монослоев по типу структуры $Cmcm$ или структуры $P4/nmm$. Он составляет 455 meV на нанопластинку для пластинки симметрии $Pnma$, сопряженной по типу $Cmcm$, и 296 meV для пластинки симметрии $P4/nmm$, сопряженной по типу той же симметрии. Поскольку упаковка монослоев в нанопластинке, сопряженной по типу структуры $Cmcm$, энергетически намного более выгодна, далее мы будем рассматривать свойства только этих нанопластинок.

Фононный спектр нанопластинок SnS со структурой $Pnma$ характеризуется тремя неустойчивыми модами в точке Γ : сильной сегнетоэлектрической неустойчивостью

в направлении, перпендикулярном зигзагообразным связям Sn-Sn на границе двух монослоев (переход в фазу $Pmc2_1$), слабой сегнетоэлектрической неустойчивостью в направлении зигзагообразных связей (переход в фазу $Pma2$) и структурной неустойчивостью, развивающейся в направлении зигзагообразных связей и приводящей к нарушению эквивалентности связей Sn-Sn (переход в фазу $P2_1/m$). На границе зоны Бриллюэна неустойчивостей нет. При этом выигрыш в энергии в результате структурного искажения (7.1 meV на формульную единицу) оказывается намного больше, чем при сегнетоэлектрическом искажении. Из-за конкуренции указанных неустойчивостей основным состоянием нанопластинок в итоге оказывается фаза $P2_1/m$ и поэтому образующиеся нанопластины не являются сегнетоэлектриками.

Обсуждение

Наш вывод о симметрии основного состояния в монослоях SnS (пр. гр. $Pmn2_1$) согласуется с выводами работы [2]. Однако очень малый выигрыш в энергии при образовании полярных структур (0.68 meV) означает, что температуры фазовых переходов в монослоях скорее всего будут слишком низкими, чтобы представлять интерес для практики.

Полученная нами величина выигрыша энергии оказывается существенно меньше значения 38.3 meV, полученного в [3]. По нашему мнению, причина столь сильного расхождения кроется в использовании разных аппроксимаций для обменно-корреляционной энергии в расчетах (GGA в цитируемой статье, LDA в настоящей работе). Использование приближения GGA приводит к заметному завышению значений параметров решетки, которое искусственно переоценивает степень сегнетоэлектрической неустойчивости и приводит к явно завышенным значениям выигрыша энергии и температуры фазового перехода (1200 K по оценкам работы [3]).

Рассчитаем теперь некоторые характеристики монослоев из SnS. Для характеристики монослоев обычно указывают вклад одного монослоя в обсуждаемую величину. Эти вклады рассчитывают, умножая величину искомого макроскопического параметра на толщину, занимаемую монослоем (расстояние между слоями).

Наши расчеты для монослоев SnS со структурой $Pmn2_1$ дали следующие результаты. Четыре независимых компоненты удельных упругих модулей равны $C_{xxxx} = 25.44$ N/m, $C_{xxyy} = 17.31$ N/m, $C_{yyyy} = 42.33$ N/m и $C_{xyxy} = 23.69$ N/m. Удельные пьезоэлектрические модули представлены тремя компонентами $d_{xxx} = 221.5$ pC/N, $d_{xyy} = -80.8$ pC/N и $d_{yyx} = 211.7$ pC/N. Удельная спонтанная поляризация монослоя составляет $P_s = 1.417 \cdot 10^{-10}$ C/m. Полученные данные согласуются с результатами более ранних расчетов [2, 3], хотя отличаются от них иногда до 2 раз. Новыми полученными данными являются упругие модули и пьезоэлектрические коэффициенты для сдвиговых деформаций. При этом важно заметить, что пьезоэлектрические характеристики именно сдвиговых модулей оказываются одними из самых высоких.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo S.-D. Thermoelectric properties of orthorhombic group IV-VI monolayers from the first-principles calculations. // e-Print archive – 2016, arXiv:1608.00362.
2. Fei R., Li W., Li J., Yang L. Giant piezoelectricity of monolayer group IV monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe, and GeS. // Appl. Phys. Lett. – 2015, v. 107, № 17, p. 173104-1–173104-5.
3. Fei R., Kang W., Yang L. Robust ferroelectricity in monolayer group-IV monochalcogenides. // e-Print archive – 2016, arXiv:1604.00724.