**УДК 537.9:004.94**

**КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФАЗ Re6Se8Cl2**

*Чибисов Андрей Николаевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник1,  
 [andreichibisov@yandex.ru](mailto:andreichibisov@yandex.ru)*

*Смотрова Дарья Михайловна, магистрант, инженер1,*

*[dsmotrik@mail.ru](mailto:bulakh-svyatoslav@mail.ru)*

*Анураг Сривастава, PhD, профессор 2,*

*1ВЦ ДВО РАН, г.Хабаровск*

*2ИИИТУ, г. Гвалиор, Индия*

Аннотация: Статья описывает моделирование двумерных сверхмолекулярных материалов с использованием ab initio методов. Обсуждаются результаты исследований атомной и электронной структуры Re6Se8Cl2 в объеме и двумерном пространстве. Анализируется разница в эффективных массах электронов и дырок между этими двумя типами материалов, что важно для транспорта в наноэлектронике.

Ключевые слова: Сверхатомные 2D-материалы, атомная и электронная структура, расчеты ab initio, ширина запрещенной зоны, распределение атомных зарядов, эффективные массы

**Введение**

Проектирование 2D сверхатомных материалов образующих свою атомную структуру с помощью ковалентно связанных кластеров, с изменяющимся химическим составом, позволит получить новые материалы с перспективными электронными свойствами полезными для современной наноэлектроники. В работе представлены *ab initio* расчеты атомной и электронной структуры для объемной и 2D-мерной структуры Re6Se8Cl2. Приведены результаты по величине запрещенной зоны, перераспределения атомных зарядов в атомных структурах. Показано различие эффективных масс для электронов и дырок для двухмерного и объемного материала Re6Se8Cl2 и объяснено как это влияет на их транспортные свойства. Полученные результаты имеют важное значение для проектирования, синтеза и внедрениях новых 2D сверхатомных материалов в современную наноэлектронику.

Сверхатомное соединение Re6Se8Cl2 является двумерным структурным аналогом класса материалов фазы Шевреля MxMo6E8 (M = металл, E = S, Se, Te) [1-5]. Оно состоит из молекулярных кластеров, связанных ковалентными связями и характеризуется слоистой структурой, где кластеры [Re6Se8] закрываются концевыми атомами хлора. Межкластерная связь в плоскости и слабые межслоевые взаимодействия допускают механическое расслоение слоев Re6Se8Cl2 [6-8]. Объемный Re6Se8Cl2 проявляет себя как непрямозонный полупроводник с электронной запрещенной зоной 1.58 ± 0.03 эВ, оптической запрещенной зоной 1.48 эВ ± 0.01 эВ и большой энергией связи к экситону порядка 100 мэВ. Сильная связь электронов с межкластерными оптическими фононами приводит к возникновению сверхпроводимости. Обнаружена большая длина свободного пробега экситона порядка 1 мм, что создает предпосылки для создания баллистических экситонных транзисторов. Малая ширина полосы пропускания эксиона [9], обусловленная температурно-зависимой перенормировкой из-за оптических фононов, важна для стабильности акустических поляронов.

Переход данного материала в двумерное состояние и изменение его химического состава позволит получить еще более интересных свойств для него с возможностью создания и проектирования современных и перспективных наноэлектронных материалов на его основе. Поэтому цель нашего исследования состояла в теоретическом исследовании и детальном понимании различий атомно-электронных свойств объемного и двумерного состояний для Re6Se8Cl2.

**Методы расчетов**

Исследование проводилось с использованием пакета VASP [10-12]. Применялось обобщенное градиентное приближение GGA-PBE [13] и псевдопотенциалы PAW [14,15]. Учитывалась спин-орбитальная связь. Для учета межслоевого взаимодействия использовались поправки Ван-дер-Ваальса на основе метода Гримме DFT-D3 [16]. Элементарная ячейка Re6Se8Cl2 анализировалась с набором k-точек 9x9x7. Для монослоя использовался набор k-точек размером 9×9×1 с применением схемы Монкхорста–Пака [17]. Оптимизация атомной структуры выполнялась с точностью сил 0.001 эВ/Å.

**Результаты расчетов**

В работе был произведен расчет энергии формировании слоя, которая составила 0.65 эВ. Данное значение энергии определялось с помощью выражения:

где - полная энергия 2D слоя Re6Se8Cl2 и — это полная энергия объемного материала [18]. Таким образом, видно, что полученное значение для энергии формировании двухмерного слоя Re6Se8Cl2 гораздо больше, чем для монослоя ReSeCl равное 0.22 eV/fu [19] и монослоя ReSe2 [20] которое составляет 0.23 eV/fu.

|  |  |
| --- | --- |
| Fig1.jpg  а) | Fig2.jpg  б) |
| Рис. 1. а) Объемная структура Re6Se8Cl2 б) 2D слой для Re6Se8Cl2. | |

Ширина запрещенной зоны для объемного Re6Se8Cl2 составляет 1.11 эВ, а для 2D слоя – 1.34 эВ. Двухмерный материал также является полупроводником с непрямой шириной запрещенной зоны. Полученные значения ширин запрещенной зоны для объемного и двухмерного Re6Se8Cl2, хорошо согласуются с другими данными [21]. Далее проводился анализ зарядового распределения для структур Re6Se8Cl2. Расчет зарядов на атомах производился по методу Байдера [22]. Видно, что при переходе из объемного в 2D состояние заряды на атомах рения практически не меняются. По нашему мнению это происходит из-за того, что на атомах Re присутствуют неспаренные электроны, которые экранированы атомами Se за счет образования стабильной связи Re-Se [8,23].

Таблица 1

**Заряды на атомах по методу Байдера в единицах электронов. Приведены средние значения зарядов.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Структура | Re | Se | Cl |
| 2D | 12.404 | 6.325 | 7.489 |
| bulk | 12.405 | 6.318 | 7.512 |
| free atom | 13.000 | 6.000 | 7.000 |

Далее для понимания процессов переноса энергии и информации в данных материалах мы вычислили эффективную массу для электронов и дырок в плоскости слоев образованных кластерами Re6Se8Cl2, как для объемного, так и для двухмерного материала.

**Заключение.**

В работе были проведены квантово-механические расчеты атомной и электронной структуры для объемного и двухмерного слоя соединения Re6Se8Cl2. Показано, что у слоя Re6Se8Cl2 ширина запрещенной зоны увеличивается по сравнению с объемным материалом и двухмерная структура также остается полупроводником с непрямой шириной запрещенной зоны. При этом при образовании объемного и 2D материалов Re6Se8Cl2 из химических элементов Re, Se и Cl, происходит перенос заряда с атомов Re на атомы селена и хлора. Анализ эффективных масс для электронов и дырок показывают, что для двухмерного материала Re6Se8Cl2 характерны более повышенные транспортные свойства по электрону вдоль направления G → X, по сравнению с объемным материалом. Однако для дырок транспортные свойства понижаются в обоих направлениях G → X и G → Y.

Список использованных источников

1. Leduc, L., Perrin, A., Sergent, M. Structure Du Dichlorure et Oetaseleniure d’Hexarhenium, Re6Se8Cl2: Compose Bidimensionnel a Clusters Octaedriques Re6. Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1983, 39, 1503−1506
2. Burdett, J. K.; Lin, J. H. The Structures of Chevrel Phases. Inorg. Chem. 1982, 21 (1), 5−10
3. Peña, O. Chevrel Phases: Past, Present and Future. Phys. C 2015, 514, 95−112
4. E.J. Telford, J.C. Russell, J.R. Swann, B. Fowler, X. Wang, K. Lee, A. Zangiabadi, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Batail, X. Zhu, J.A. Malen, C.R. Dean, X. Roy. Doping-Induced Superconductivity in the van der Waals Superatomic Crystal Re6Se8Cl2. Nano Lett. 2020, 20, 1718−1724
5. H. Kim, K. Lee, A.H. Dismukes, B. Choi, X. Roy, X. Zhu, M. Bonn. Charge carrier scattering and ultrafast Auger dynamics in two-dimensional superatomic semiconductors. Appl. Phys. Lett. 116, 201109 (2020)
6. Roy, X.; Lee, C.-H.; Crowther, A. C.; Schenck, C. L.; Besara, T.; Lalancette, R. A.; Siegrist, T.; Stephens, P. W.; Brus, L. E.; Kim, P.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. Science 2013, 341, 157−160
7. Turkiewicz, A.; Paley, D. W.; Besara, T.; Elbaz, G.; Pinkard, A.; Siegrist, T.; Roy, X. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15873−15876
8. Xinjue Zhong, Kihong Lee, Bonnie Choi, Daniele Meggiolaro, Fang Liu, Colin Nuckolls, Abhay Pasupathy, Filippo De Angelis, Patrick Batail, Xavier Roy, Xiaoyang Zhu. Superatomic Two-Dimensional Semiconductor. Nano Lett. 2018, 18, 1483−1488
9. P. Shih, T.C. Berkelbacha. Theory of acoustic polarons in the two-dimensional SSH model applied to the layered superatomic semiconductor Re6Se8Cl2. J. Chem. Phys. 160, 204705 (2024)
10. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Phys. Rev. B 1993, 47, 558
11. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Comput. Mater. Sci. 1996, 6, 15–50
12. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys. Rev. B 1996, 54, 11169.
13. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865
14. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 1994, 50, 17953
15. Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 1999, 59, 1758.
16. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. J. Comput. Chem. 2011, 32, 1456
17. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B 1976, 13, 5188
18. A.V. Kuklin, S.A. Shostak, A.A. Kuzubov. Two-Dimensional Lattices of VN: Emergence of Ferromagnetism and Half-Metallicity on Nanoscale. J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 1422−1428
19. <http://www.2dmatpedia.org/>
20. N. Hasan, F. Sorgenfrei, N. Pan, D. Phuyal, M. Abdel-Haﬁez, S. Kumar Pal, A. Delin, P. Thunström, D.D. Sarma, O. Eriksson, D. Karmakar. Re-Dichalcogenides: Resolving Conﬂicts of TheirStructure–Property Relationship. Adv. Physics Res. 2022, 1, 2200010
21. N. Le Nagard, A. Perrin, M. Sergent and C. Levy-Clement, Mat. Res. Bull. 20 (1985) 835
22. Sanville, E.; Kenny, S. D.; Smith, R.; Henkelman, G. Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation. J. Comput. Chem. 2007, 28, 899−908.
23. Q. Li, F. Liu, J.C. Russell, X. Roy, X. Zhu. Strong polaronic effect in a superatomic two-dimensional semiconductor. J. Chem. Phys. 152, 171101 (2020)

QUANTUM-MECHANICAL MODELING OF THE ATOMIC AND ELECTRON STRUCTURE OF RE6SE8CL2 PHASES

A.N.Chibisov, D.MSmotrova, A. Srivastava

Abstract: The article describes the modeling of two-dimensional supermolecular materials using ab initio methods. It discusses the results of studies on the atomic and electronic structure of Re6Se8Cl2 in bulk and two-dimensional form. It analyzes the difference in the effective masses of electrons and holes between these two types of materials, which is important for transport in nanoelectronics.

Keywords: superatomic 2D materials, atomic and electronic structure, *ab initio* calculations, band gap, atomic charges, effective masses