

*Арсентьев М.Ю.**, кандидат химических наук
старший научный сотрудник

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.*

Гребенщикова Российской академии наук

Россия, г. Санкт-Петербург

Ковалько Н.Ю.

младший научный сотрудник

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.*

Гребенщикова Российской академии наук

Россия, г. Санкт-Петербург

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЙНОГО TiS_3 ,
ДОПИРОВАННОГО КАТИОНАМИ Sc, V, Cr, Mn И Nb МЕТОДОМ АВ-
INITIO**

Аннотация: в настоящее время активно ведется поиск материалов для хранения водорода, среди которых двумерные материалы привлекают внимание исследователей благодаря высокому отношению удельной поверхности к занимаемому объему. Одним из популярных методов улучшения свойств материалов любого типа традиционно считается допирование. В данной работе методом теории функционала электронной плотности исследованы структурные изменения, происходящие в двумерном TiS_3 при его допировании катионами Sc, V, Cr, Mn и Nb. Нами показано, что сохранение структуры и наименьшие ее изменения имеют место при допировании TiS_3 Sc, V и Nb. Отсюда следует, что данные допанты способствуют сохранению стабильности и их следует использовать в экспериментах.

Ключевые слова: теория функционала электронной плотности, сульфид титана, твердый раствор, двумерные материалы, допирование

UDC 544.723.23

Arsentev M.Yu., PhD in Chemistry*

Senior Researcher

Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenschikov Russian

Academy of Sciences

Russia, St. Petersburg

Kovalko N.Yu.

Junior Researcher

Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenschikov Russian

Academy of Sciences

Russia, St. Petersburg

AN AB-INITIO STUDY OF THE STRUCTURE OF MONOLAYER TiS_3

DOPED BY Sc, V, Cr, Mn, AND Nb CATIONS

Annotation: currently, the search of materials for hydrogen storage is being actively pursued, among which two-dimensional materials attract the attention of researchers due to the high surface-to-volume ratio. Traditionally one of the popular methods for improving the properties of materials of any type is doping. In this work, the structural changes that occur in two-dimensional TiS_3 when it is doped with the Sc, V, Cr, Mn, and Nb cations are studied using the electron density functional theory method. We have shown that the retention of the structure and its smallest changes occur when doping with TiS_3 Sc, V, and Nb. It follows that these dopants contribute to the retention of stability and should be used in experiments.

Keywords: density functional theory, titanium sulfide, solid solution, two-dimensional materials, doping

Создание транспортных средств, использующих водород в качестве топлива, немислемо без разработки материалов для эффективного хранения водорода [1]. В последнее время для создания данных материалов внимание исследователей привлекают двумерные материалы, поскольку обладают высоким отношением удельной поверхности к занимаемому объему [1]. Однако на данном пути существует множество проблем, таких как обеспечение приемлемой удельной емкости и кинетики адсорбции [2]. Одним из признанных методов улучшения свойств материалов является допирование. При этом исследование структурных изменений, происходящих с материалом при его допировании является одной из важных задач. Перечисленные выше методы будут использоваться в данной работе для исследования структурных изменений, происходящих в монослойном TiS_3 при его допировании катионами Sc, V, Cr, Mn и Nb.

Все расчеты периодических твердых тел методом функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) были выполнены с использованием программного пакета SIESTA [3,4]. С помощью данной программы проводилась релаксация структуры изучаемых объектов. Для анализа структуры нами использовался программный пакет ToposPro [5].

Результаты изменения параметров решетки монослойного TiS_3 от вида допантов представлены на следующем рисунке:

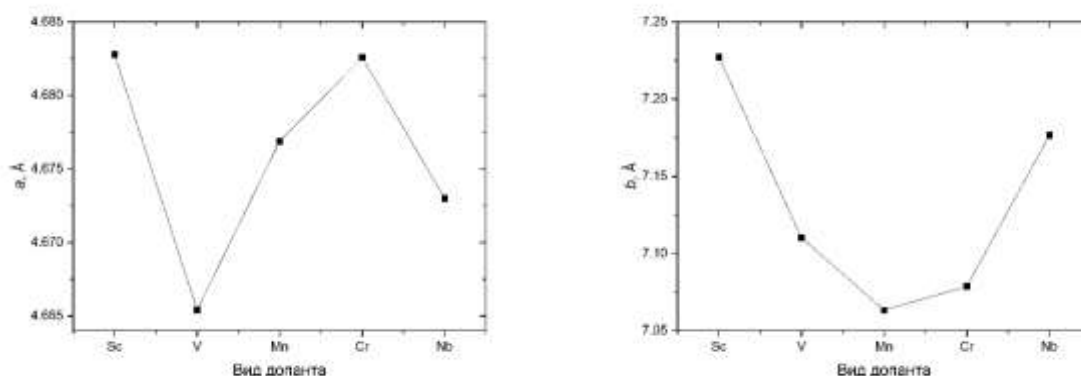


Рисунок – зависимость параметров решетки монослойного TiS_3 от вида допанта

Из рисунков видно, что вид зависимостей неоднозначен, однако во втором случае наблюдается параболическая зависимость. Однако внимательный анализ структуры монослойного TiS_3 , допированного Mn показывает, что в данном случае наблюдаются существенные искажения структуры, что должно отрицательно сказываться на стабильности. Внимательный анализ отрелаксированных структур показал, что структура сохраняется лишь при использовании в качестве допанта Sc, V и Nb.

С использованием программы ToposPro нами проанализирована структура монослойного TiS_3 , допированного V. Нами построены полиэдры Вороного-Дирихле для атомов Ti и V. Данные полиэдры часто используются для кристаллохимического анализа структуры и являются важной характеристикой и отражают форму домена пространства, принадлежащего атому, его координацию, позволяют определить его степень окисления, прочность связей с соседними атомами и многое другое.

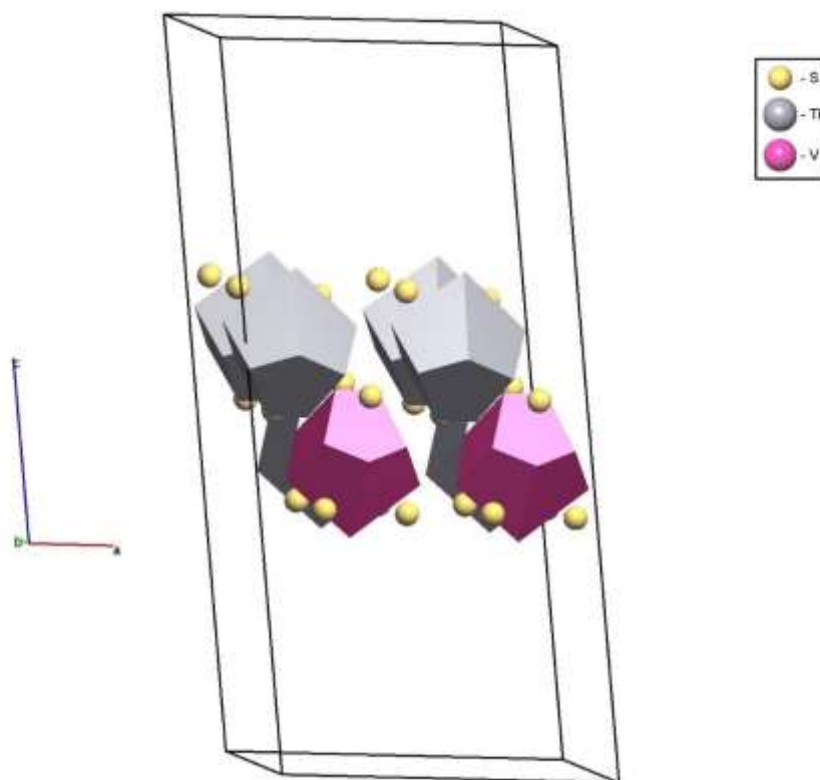


Рисунок – вид полиэдров Вороного-Дирихле, построенных для атомов Ti и V

Объемы полиэдров для атома V составляют 14.122 \AA^3 , а радиус соответствующего сферического домена – $R_{sd} = 1.499 \text{ \AA}$. Для Ti данные значения составляют 14.451 \AA^3 и 1.511 \AA соответственно.

В работе показано, что для сохранения структуры и стабильности монослойного TiS_3 при допировании в качестве допантов следует использовать Sc, V и Nb.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики: СП-1826.2018.1.

Использованные источники:

1. *Putungan D.B., Lin S.H., Wei C.M., Kuo J.L.* Li adsorption, hydrogen storage and dissociation using monolayer MoS₂: an ab initio random structure searching approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. P. 11367-11374. DOI: 10.1039/c5cp00977d
2. US Department of Energy's Energy Efficiency and Renewable Energy Website [Электронный ресурс] Режим доступа:
http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress14_storage.html#c
3. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. P. 2745-2779.
4. *Junquera J., Paz O., Sanchez-Portal D., Artacho E.* Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. P. 235111.
5. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. P. 3576-3586.