

УДК 537.311.322

О.А. Козлова, В.В. Нелаев

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ДВУХМЕРНОГО МОЛИБДЕНИТА

Посредством ab initio, из первых принципов, моделирования исследуются электронные свойства трехмерной и двумерной структур молибденита, MoS₂, сформированных вдоль <001>, <010> и <100> кристаллографических направлений. Проводятся расчеты электронной плотности и зонной структуры. Показывается, что зонные структуры 2D-<010> и -<100> MoS₂ идентичны. Зонная структура 2D-<001> MoS₂ отличается наличием прямозонного перехода и отсутствием дополнительных энергетических уровней. Обнаруженные особенности подтверждают возможность наличия в MoS₂, как и у графена, исключительных электронных и магнитных свойств.

Введение

Ab initio моделирование электронных и спин-зависимых свойств материалов является эффективным теоретическим инструментом исследований [1, 2]. Основная особенность *ab initio* приближения, предназначенного для описания эволюции и энергетических свойств электронно-ядерной подсистемы, состоит в том, что в нем не требуется, в отличие от большинства других теоретических методов, наличие эмпирических или полуэмпирических «подгоночных» под эксперимент параметров. Все параметры в *ab initio* теории основаны на фундаментальных физических константах, таких как заряд электрона, масса электрона, скорость света и т. д. С использованием *ab initio* моделирования детально исследованы, например, анизотропные свойства таких материалов микроэлектроники и солнечной энергетики, как форсит [3], пирит [4], литиофилит [5], оксид титана [6], деформированный кремний и германий [7], ферромагнитные материалы и активные металлы для нанопроводов [8–10]. Модельный кристаллит в большинстве этих работ представлял собой трехмерную структуру.

Вместе с тем и двумерные структуры сегодня демонстрируют целый ряд исключительных физических свойств и соответственно возможностей практического применения. Примером такой двумерной структуры является графен [11, 12], который уже сегодня находит широкое применение в различных сферах – от нанoeлектроники до приборов и устройств космической техники. Возможно, существуют и многокомпонентные соединения, в двумерных структурах которых полезные электронные и магнитные свойства будут проявляться в еще большей степени, чем в трехмерных. Так, дисульфид молибдена (MoS₂), содержащий в своей объемной кристаллической структуре низкоразмерные гетерометаллические фрагменты, проявляет ярко выраженную анизотропию электрофизических и магнитных свойств; в нем могут быть достигнуты высокие значения магнитоотрицательности и может резко проявляться магнитокалорический эффект [13]. Экспериментальные и теоретические исследования показывают [14–18], что MoS₂ является перспективным материалом нанoeлектроники и солнечной энергетики. В ряде работ подтверждена возможность практического применения различных структурных модификаций дисульфида молибдена в виде нанотрубок различных форм, интеркаляций, фуллеридов и однослойных структур [14, 16, 18]. Указанные особенности физических свойств обычной трехмерной структуры молибденита стимулируют теоретические исследования свойств его двумерной структуры, тем более что его однослойная модификация уже находит практическое применение в качестве материала структурного элемента транзистора [14].

Ab initio моделирование электронных свойств двумерного (2D-) MoS₂ по трем основным кристаллографическим направлениям <001>, <010> и <100> позволяет детально описать анизотропные электронные свойства этого соединения (структуру зонной диаграммы, значения и форму волновых функций), установить их зависимость от кристаллографической ориентации и атомной конфигурации элементарной ячейки.

Моделирование на квантово-механическом уровне представляет собой в конечном счете описание исследуемой электронно-ядерной системы на языке волновых функций и заданного гамильтониана системы посредством численного решения уравнения Шредингера. Реализация этой задачи требует колоссальных вычислительных ресурсов и может быть осуществлена только с использованием многопроцессорных вычислительных кластеров в среде грид-технологий. Представленные результаты моделирования были получены с помощью суперкомпьютера СКИФ.

1. Кристаллография MoS₂

Межатомные взаимодействия в кристалле MoS₂ определяются кристаллографическими параметрами и типом химических связей. Природный MoS₂ (α -MoS₂) имеет гексагональную структуру (тригональная призма) слоистого типа, подобную по форме структуре графита.

Объемная элементарная ячейка MoS₂ (рис. 1) представляет собой гексагональную структуру пространственной группы $R\bar{6}_3/mmc$ (№ 194). Ячейка состоит из четырех прямоугольных граней со сторонами 0,316 и 1,272 нм, параллельных оси $\langle 010 \rangle$ и пересекающихся оси $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ на разных расстояниях. В основании ячейки лежит ромб с углом, равным 120° [19, 20].

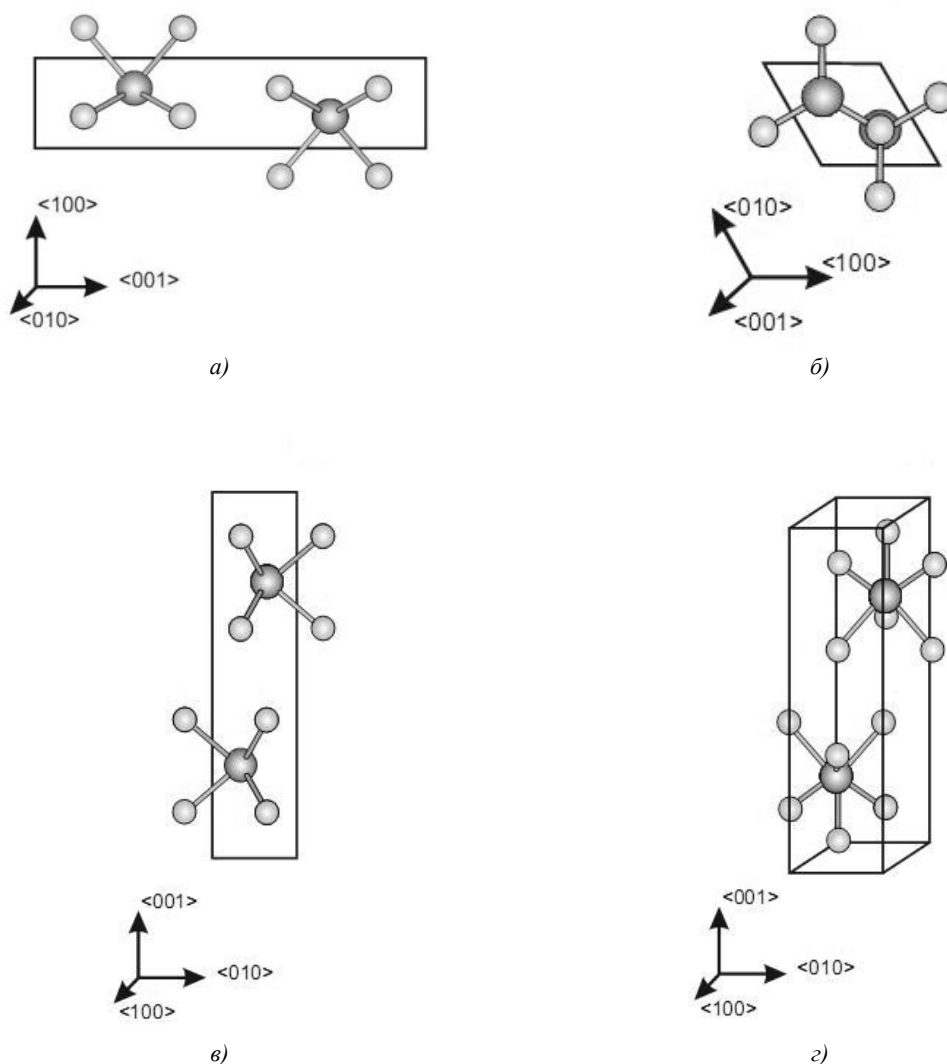


Рис. 1. Элементарные ячейки MoS₂: а) в направлении $\langle 010 \rangle$; б) в направлении $\langle 001 \rangle$; в) в направлении $\langle 100 \rangle$; г) в объемной структуре

2. Методология

В качестве инструмента *ab initio* расчетов использовался программный комплекс VASP [1, 21], предназначенный для моделирования атомно-молекулярных и электронно-ядерных систем методами квантовой механики и молекулярной динамики. Взаимодействие между ионами и электронами моделируемой системы описывается посредством псевдопотенциального подхода и метода присоединенных плоских волн (PAW-метода).

Координаты атомов исходного кристаллита MoS₂ были выбраны в соответствии с кристаллографическими ячейками, представленными на рис. 1. *Ab initio* моделирование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE). Для ускорения сходимости в расчетах выбрана величина энергии «обрезания» кинетической энергии $E_{cut}=500$ эВ подобно расчетной процедуре, изложенной в работе [15]. Разбиение обратного пространства на сетку 15x15x1 осуществлялось посредством использования Gamma-схемы (gamma-центрированной сетки для гексагональных систем) [21].

С целью физически адекватного представления двухмерности структуры использовалась процедура введения «вакуумного промежутка» – методического приема, предназначенного для исключения межатомного взаимодействия при определенном расстоянии между отдельными слоями кристалла молибденита. Значение этого промежутка выбиралось равным расстоянию между слоями, при котором химические связи полностью разрываются. Для 2D<001>, <010>, <100>-структур MoS₂ эти величины составили соответственно 9,1; 2,34 и 2,34 Å.

Перед расчетом электронных свойств исследуемой структуры проводилась обычная для *ab initio* методологии процедура релаксации, заключающаяся в определении координат атомов, при которых потенциальная энергия системы минимальна.

3. Результаты моделирования электронных характеристик MoS₂

Выполнены расчеты электронной плотности и зонной диаграммы моделируемой системы. Расчет плотности электронных состояний (Density Of States, DOS) осуществлялся при заданных минимальной и максимальной потенциальных энергий системы (9,5 и 9,0 эВ соответственно).

Рассчитаны электронные плотности для 2D<001>, <010>, <100>-структур MoS₂ (рис. 2).

На основании результатов расчетов электронной плотности определены значения ширины запрещенной зоны для всех исследованных 2D-структур MoS₂. Эти величины оказались равными 1,71; 1,24 и 1,24 эВ при значениях уровня Ферми 1,97; 0,21 и 0,21 эВ соответственно для <001>-, <010>-, <100>-структур MoS₂. Следует отметить, что для <001>-структуры MoS₂ переход из валентной зоны в зону проводимости носит прямозонный характер.

Незначительные пики вблизи уровня Ферми на зависимостях электронной плотности для 2D<010>, <100>-структур MoS₂ (рис. 2, б и в), соответствующие расщеплению энергетических уровней (рис. 3), представляют собой вклады, обусловленные изменением (по сравнению с объемным кристаллитом) положений атомов в «отрелаксированной» двухмерной структуре.

Зонные диаграммы для 2D-структур MoS₂, сформированных по трем исследованным кристаллографическим направлениям, представлены на рис. 3.

Анализ результатов, представленных на рис. 3, показывает, что зонные диаграммы 2D<010>- и 2D<100>-структур, а также для 3D-структуры одинаковы. Отмеченная особенность объясняется симметричным расположением атомов относительно граней ячейки и однотипностью связей в этих структурах. Отметим образование дополнительных разрешенных состояний для электронов в валентной зоне и в зоне проводимости, вызванное разрывом связей на поверхностях 2D<010>, <100>-структур, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению спектров обменного взаимодействия.

Для зонной диаграммы 2D<001>-структуры выявлен прямозонный переход, что, возможно, объясняется восстановлением разорванных связей на поверхности моделируемой структуры.

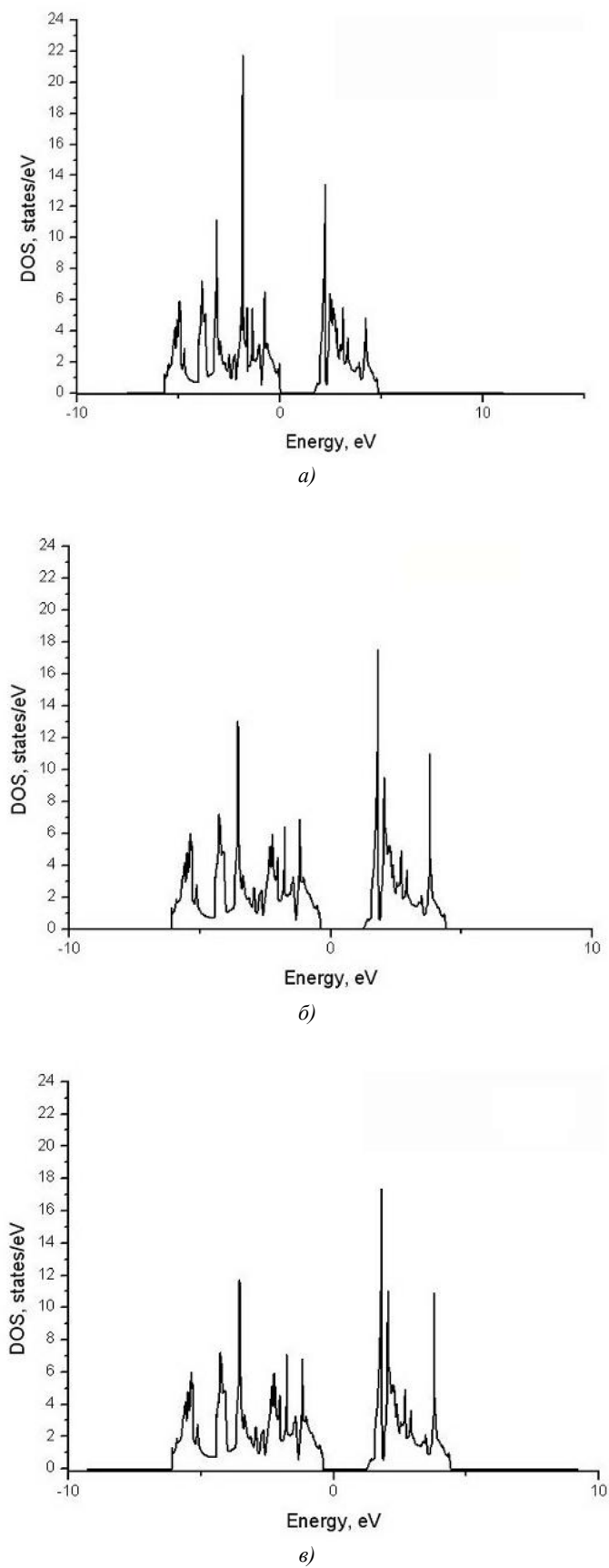
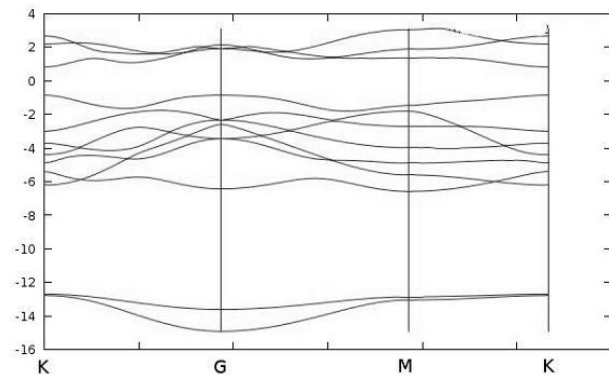
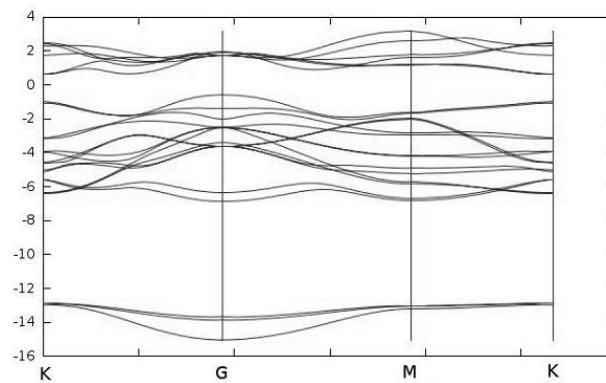


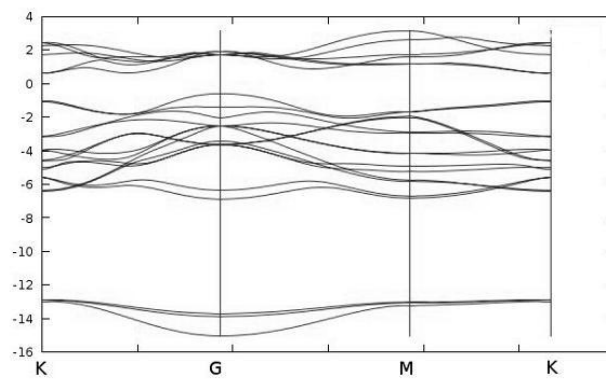
Рис. 2. Электронные плотности в 2D-структуре MoS₂ для различных кристаллографических направлений: а) $\langle 001 \rangle$; б) $\langle 010 \rangle$; в) $\langle 100 \rangle$. Энергия 0 эВ соответствует уровню Ферми



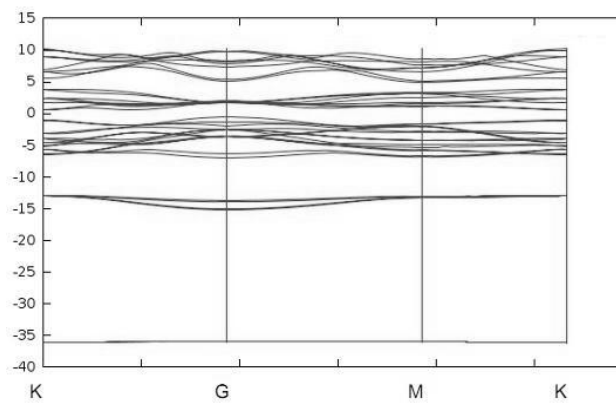
а)



б)



в)



г)

Рис. 3. Зонные диаграммы исследованных 2D-структур MoS₂: а) $\langle 001 \rangle$; б) $\langle 010 \rangle$; в) $\langle 100 \rangle$; г) 3D-структуры MoS₂

Заключение

Посредством *ab initio* моделирования исследованы электронные свойства 3D- и 2D-структур молибденита, MoS_2 , сформированных вдоль кристаллографических направлений $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$.

Результаты расчетов распределения электронной плотности и зонных диаграмм показали, что трехмерные и двухмерные $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ -структуры MoS_2 по указанным характеристикам идентичны. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны исследованных двухмерных структур MoS_2 по трем основным кристаллографическим направлениям оказались равными 1,71; 1,24 и 1,24 эВ для 2D $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ соответственно. В наибольшей степени электронные анизотропные свойства проявились в 2D $\langle 001 \rangle$ -структуре. Межзонный переход в этой структуре оказался прямозонным, что является важным свойством для использования 2D $\langle 001 \rangle$ -структуры MoS_2 в сенсорике, оптике и наноэлектронике. Спиновая поляризация носителей заряда в исследованных структурах не обнаружена. Проявление этого эффекта может ожидать в 2D-структурах MoS_2 при введении в них комплексов точечных дефектов, как показано для графена [12].

Работа выполнялась при поддержке фондов государственных программ научных исследований Республики Беларусь (подпрограммы «Кристаллические и молекулярные структуры» ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» и подпрограммы «Информатика и космос» ГПНИ «Научные основы и инструментальные средства информационных и космических технологий»).

Список литературы

1. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review. B.* – 1999. – Vol. 54. – P. 1758–1775.
2. Kresse, G. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Comput. Mat. Sci.* – 1996. – Vol. 6. – P. 15–50.
3. Durinck, J. Influence of crystal chemistry on ideal plastic shear anisotropy in forsterite: first principle calculations / J. Durinck, A. Legris, P. Cordier // *American Mineralogist.* – 2005. – Vol. 90. – P. 1072–1077.
4. Nair, N.N. Glycine at the pyrite/water interface: an *ab initio* metadynamics study / N.N. Nair, E. Schreiner, D. Marx // *Proceedings of NIC Symposium 2008. John von Neumann Institute for Computing.* – Jülich, Germany, 2008. – Vol. 39. – P. 101–108.
5. Wang, L. *Ab initio* study of the surface properties and nanoscale effects of LiMnPO_4 / L. Wang, F. Zhou, G. Ceder // *Electrochemical and Solid-State Letters.* – 2008. – Vol. 11. – P. A94–A96.
6. Lei, Y. First principles study of the size effect of TiO_2 anatase nanoparticles in dye-sensitized solar cell / Y. Lei, H. Liu, W. Xiao // *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010 – Vol. 18. – P. 025004–025011.
7. Double-gate strained-Ge heterostructure tunneling FET (TFET) with record high drive currents and 60mV/dec subthreshold slope / T. Krishnamohan [et al.] // *Proceedings of Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE International.* – San Francisco, USA, 2008. – P. 1–3.
8. Conroy, M. Anisotropic constitutive relationships in energetic materials: PETN and HMX / M. Conroy, I.I. Oleynik, C.T. White // *AIP Conf. Proc.* – 2007. – Vol. 955. – P. 361–364.
9. Friak, M. *Ab initio* calculation of tensile strength in iron / M. Friak, M. Sob, V. Vitek // *Phil. Mag.* – 2003. – Vol. 83. – P. 3529–3537.
10. Tung, J.C. An *ab initio* study of the magnetic and electronic properties of Fe, Co, and Ni nanowires on Cu(001) surface / J.C. Tung, G.Y. Guo // *Computer Physics Communications.* – 2011. – Vol. 182(1). – P. 84–86.
11. The rise of graphene / S. Novoselov [et al.] // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.
12. Nelayev, V. Magnetism of graphene with vacancy clusters / V. Nelayev, A. Mironchik // *Mater. Phys. Mech.* – 2010. – Vol. 9. – P. 26–34.
13. Исаева, А.А. Создание новых материалов для микро- и наноэлектроники на основе наноблочных смешанных халькогенидов переходных (Ni, Fe)-непереходных металлов /

А.А. Исаева, А.Н. Кузнецов // Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech. – М., 2008. – С. 322–324.

14. Single-layer MoS₂ transistors / B. Radisavljevic [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 147–150.

15. Lebegue, S. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory / S. Lebegue, O. Ericsson // Physical Review. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 115409–115412.

16. Fabrication of inorganic molybdenum disulfide fullerenes by arc in water / N. Sano [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 368. – P. 331–337.

17. An alternative route to molybdenum disulfide nanotubes / W-K Hsu [et al.] // American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122. – P. 10155–10158.

18. Lithium dynamics in molybdenum disulfide intercalation compounds studied by nuclear magnetic resonance / J.P. Donoso // Brazilian Journal of Physics. – 2006. – Vol. 36 (1A) – P. 55–60.

19. Schoenfeld, B. Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single crystals of 2H- and 3R-MoS₂ / B. Schoenfeld, J.J. Huang, S.C. Moss // Acta Cryst. B. – 1983. – Vol. 39. – P. 404–407.

20. Y₂O₃ and MoS₂ electronic properties simulation / A. Gulay [et al.] // Proceedings of MEM-STECH'2011. – Polyana, Ukraine, 2011. – P. 111–113.

21. VASP the GUIDE [Электронный ресурс] / G. Kresse, J. Furthmuller // University of Vienna. – 2007. – P. 40. – Mode of access : <http://wolf.ifj.edu.pl/workshop/work2008/tutorial/vasp.pdf>. – Date of access : 12.01.2013.

Поступила 01.02.2013

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники,
Минск, ул. П. Бровки, 6
e-mail: nvv@bsuir.by

О.А. Kozlova, V.V. Nelayev

AB INITIO MODELLING OF ELECTRONIC PROPERTIES OF TWO-DIMENSIONAL MOLYBDENUM DISULFIDE

The electronic properties of the three- and two-dimensional structures of molybdenum disulfide, formed along <001>, <010> and <100> crystallographic directions, are studied by means of *ab initio*, from first principles, modeling methods. Electron density and zone structure calculations are performed. It is shown that the zone diagrams of 2D-<010> and -<100> MoS₂ are identical. The zone structure of 2D-<001> MoS₂ distinguishes by the direct band gap transition and the absence of the additional energetic levels. The detected peculiarities confirm the possibility that MoS₂, as well as graphene, possess unique electronic and magnetic properties.