Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 4, с. 230 – 234 © 2017 г. 25 февраля

Электронные и транспортные свойства гетерофазных соединений на основе MoS_2 [1)]

Д. Г. Квашнин[+*2)], Л. А. Чернозатонский[+]

[+]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

[*]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 декабря 2016 г.

После переработки 22 декабря 2016 г.

В данной работе проведено детальное исследование новых гетерофазных сверхрешеток на основе MoS_2 с помощью теории функционала электронной плотности. Показано, что внедрение 1T-фазы в монослой 2H-MoS_2 приводит к формированию электронных уровней вблизи энергии Ферми и формированию квантовых ям в поперечном направлении сверхрешеток. Предложенные гетерофазные латеральные структуры дихалькогенидов переходных металлов имеют большие перспективы для конструирования новых элементов аноэлектроники.

DOI: 10.7868/S0370274X17040099

Введение. Вслед за фуллеренами в 1985 г. были открыты неорганические слоистые структуры дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), которые также формировали фуллереноподобные структуры [1]. После углеродных нанотрубок [2] также были открыты и изучены [3] их неорганические аналоги из MoS_2 и WS_2. В последнее время двумерные (2D) ДПМ привлекают широкое внимание тем, что являются одним из наиболее перспективных материалов для устройств наноэлектроники, оптики и спинтроники благодаря своим необычным электронным и оптическим свойствам [4]. Одним из наиболее изученных является MoS_2, он демонстрирует хорошие электронные и транспортные свойства с наличием непрямой запрещенной зоны 1.2 эВ в многослойном варианте, тогда как монослой MoS_2 имеет прямую запрещенную зону в 1.8 эВ, высокую мобильность носителей заряда около 500 $см^2/(В \cdot с)$ и высокое on/off-отношение до 10^8 [4, 5]. Для того чтобы разнообразить применение его электронных свойств, необходимо изучить и физические свойства гетероструктур с его участием.

Тот факт, что кристаллы данного состава могут быть расщеплены до монослоев, делает ДПМ крайне интересными материалами как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Данное семейство материалов демонстрирует широкий спектр электронных свойств: от диэлектрических до полупроводниковых, полуметаллических и металлических. Таким образом, данные материалы находят свое применение в различных областях науки и техники, таких как оптоэлектроника, фотовольтаика, туннельная наноэлектроника, сенсорика и др. [4, 5].

На сегодняшний день известно большое количество работ по изучению электронной структуры ДПМ как теоретическими, так и экспериментальными методами [6–12]. Электронные свойства ДПМ имеют сильную зависимость от толщины (количества слоев). Так, при переходе от кристаллической структуры к монослою наблюдается переход зонной структуры от непрямой запрещенной зоны в структуру с прямой запрещенной зоной, а также изменяется фотопроводимость, спектры поглощения и фотолюминесценция [12–19].

В настоящее время известны две основные термодинамически стабильные фазы MoS_2: 2H-фаза (пространственная группа P63/mmc) [7] и метастабиль-

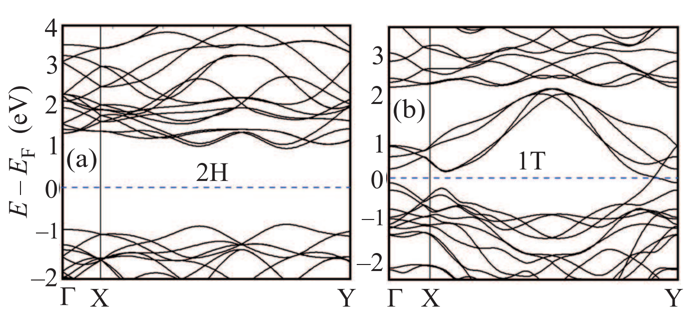

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зонная структура монослоев 2H-MoS_2 (a) и 1T-MoS_2 (b)

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)]e-mail: dgkvashnin@gmail.com

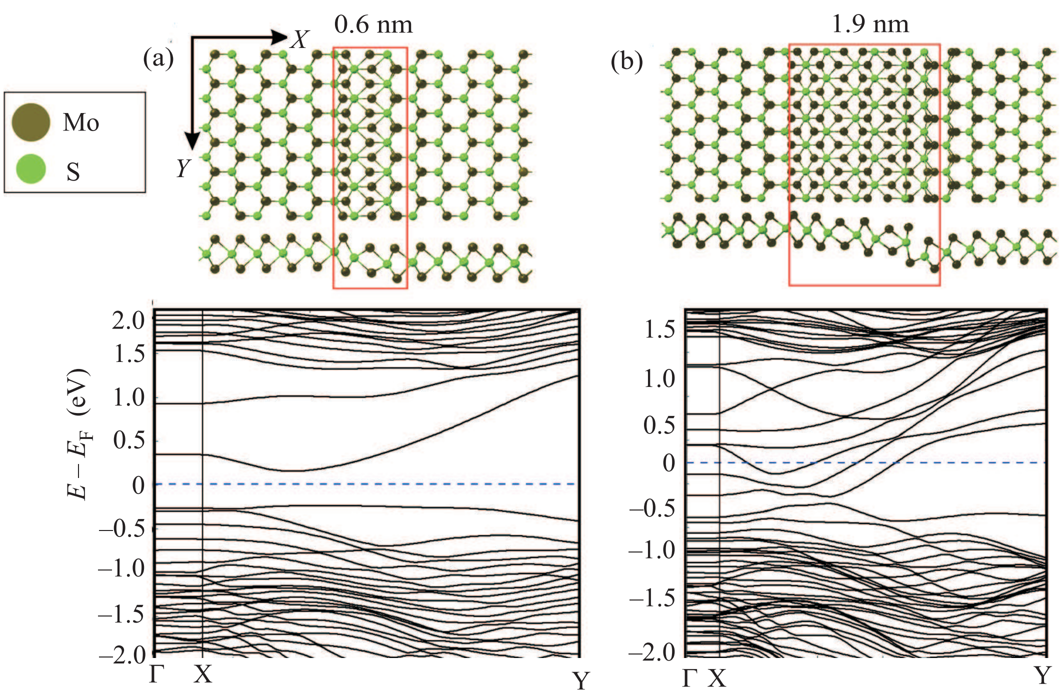

Рис. 2. (Цветной онлайн) Исследование электронных свойств гетерофазных сверхрешеток MoS_2 в зависимости от длины участка 1T-фазы. Красным прямоугольником схематично выделены участки 1T-MoS_2

ная 1T-фаза (пространственная группа $P\bar{3}m1$) [20], где H и T обозначают гексагональную и тригональную симметрии. 2H- и 1T-фазы MoS_2 имеют кардинально разные электронные свойства, в силу различной симметрии их кристаллических решеток [21–24]. Кристалл 2H-MoS_2 является полупроводником [25], в то время как 1T-MoS_2 фаза является металлической [26]. Важно отметить, что 1T-MoS_2 фаза не существует в природе, а может быть получена, например, посредством интеркаляции многослойного 2H-MoS_2 атомами щелочных элементов, такими как литий [27] или компонентами на основе лития (бутиллитий [13] или боргидрид лития [28, 29]). Трансформация из 2H- в 1T-фазу может произойти в монослое MoS_2 также под воздействием электронного пучка [24].

В данной работе проведено комплексное исследование электронных и транспортных свойств из периодически чередующихся фаз MoS_2 – своеобразных сверхрешеток из 2H-MoS_2 и 1T-MoS_2 компонент в зависимости от ширины нанополосы 1T-фазы, а также нанолент со встроенного в 2H-фазу фрагмента 1T-фазы. Наличие экспериментальных фактов формирования 1T-фазы внутри 2H-фазы дает все основания предположить возможность формирования таких структур. Также важно отметить, что наноленты данного состава уже наблюдались экспериментально [30].

Методы исследования. Все исследования в работе проводили с использованием теории функционала электронной плотности (DFT), реализованной в рамках программного пакета SIESTA [31]. Обменно-корреляционная энергия учтена в приближении LDA. Энергия обрезания базиса атомных орбиталей была выбрана равной 175 Ry (Ридбергов). Тестовые расчеты показали, что выбранное значение является оптимальным. Повышение значения энергии обрезания привело лишь к небольшим изменениям в полной энергии рассматриваемых структур. Для обеспечения достаточной точности взят набор k-точек $8 \times 1 \times 1$ в двумерной зоне Бриллюэна исследуемой сверхячейки согласно схеме Монхроста–Пака [32]. Для расчета плотности электронных состояний использован набор k-точек $12 \times 2 \times 1$. Рассмотренные нами сверхрешетки содержали участок 2H-фазы постоянной ширины, равной ~ 2.5 нм, в то время как участок 1T-MoS_2 изменялся от 0.6 нм до 2.2 нм. Рассмотренные гетерофазные наноленты MoS_2 имели постоянную ширину ~ 3.3 нм.

Транспортные свойства были исследованы с помощью приближения сильной связи на основе теории функционала электронной плотности (DFTB), реализованного в программном пакете DFTB+ [33]. Данное приближение широко применяется для качественного описания структурных, электронных и транспортных свойств наноструктур различного состава, содержащих большое количество атомов в рассматриваемой элементарной ячейке (>1000). Для пространственно ограниченных структур используется метод сверхячеек, в котором расстояние между периодическими изображениями составляет не менее 20 Å, чтобы избежать их взаимодействия.

Обсуждения и результаты. В силу того, что две фазы MoS_2 демонстрируют кардинально противоположные электронные свойства: 2H – полупроводник, 1T – металл (рис. 1), зарождение новой одной фазы внутри другой может вызывать появление крайне интересных эффектов, связанных с границей раздела двух фаз. Поэтому первой частью данного исследования являлось детальное изучение электронных свойств монослоя 2H-MoS_2 после зарождения в нем другой фазы (1T). На рис. 1 показаны зонные структуры монослоев 2H-MoS_2 и 1T-MoS_2, полученные при помощи описанных ранее методов. Установлено, что ширина запрещенной зоны в монослое 2H-MoS_2 равна 1.75 эВ, в то время как 1T-MoS_2 имеет нулевую запрещенную зону. Данные электронные свойства находятся в хорошем согласии с более ранними работами [25, 26].

На рис. 2 представлены результаты исследования зависимости ширины запрещенной зоны от длины участка 1T-фазы, внедренной в монослой 2H-MoS_2. Такие структуры представляют собой сверхрешетки с чередующимися 1T- и 2H-фазами. Получено, что внедрение лишь небольшой полосы 1T-фазы (шириной 0.6 нм) приводит к резкому снижению ширины запрещенной зоны до ~ 0.5 эВ. Также стоит отметить, что формирование периодических полос из чередующихся фаз привело к "выпрямлению" ветвей электронного спектра в направлении Γ-X (см. рис. 2a) – уровням в образовавшихся квантовых ямах 2H-полос. Дальнейшее увеличение длины участка 1T-MoS_2 (до 2.2 нм) приводит к относительному увеличению значения энергии Ферми и формированию дополнительных энергетических зон, его пересекающих (см. рис. 1S, дополнительные материалы). Данный факт, прежде всего, говорит о формировании металлической проводимости в областях 1T-MoS_2 полос наноструктур такого состава при сохранении квантования в полупроводниковых 2H-полосах (рис. 3).

Чтобы понять причину формирования энергетических зон вблизи уровня Ферми, мы построили (см. рис. 3) парциальную плотность электронных состояний (PDOS) для одной из рассмотренных структур, представленной на рис. 2b. На данной диаграмме приведены результаты расчета DOS всей системы (черная пунктирная линия), а также парциальной DOS для различных участков рассматриваемой структуры, таких как 2H-фаза (зеленая линия), 1T-фаза (красная линия) и границы раздела между двумя фазами (синяя линия).

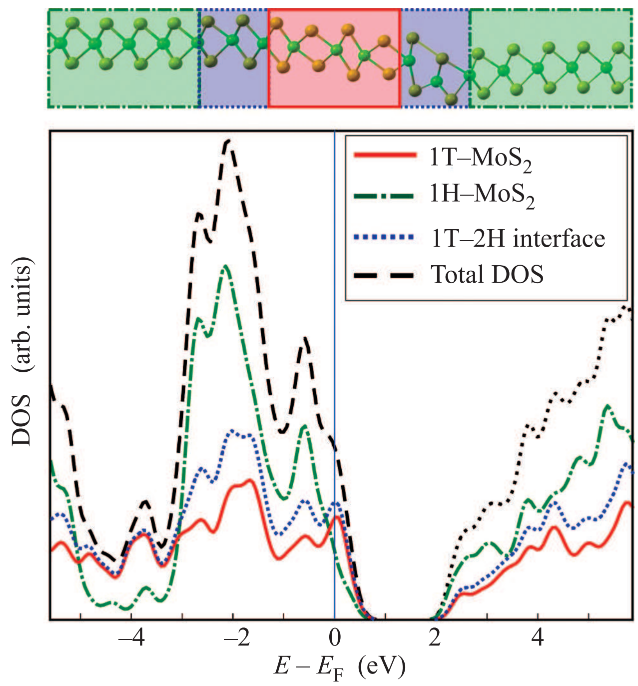

Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний гетерофазной 1T-,2H-MoS_2 наноструктуры с шириной 1T участка около 1.2 нм. Черная штриховая линия показывает DOS для всей структуры, в то время как красной сплошной, зеленой штрихпунктирной и синей пунктирной линиями обозначены парциальные DOS для участков 1T-MoS_2, 2H-MoS_2 и границы раздела между ними соответственно. На верхней панели схематично выделены области, для которых были проведены расчеты DOS с соответствующим цветовым обозначением

Из рис. 3 отчетливо можно увидеть наличие электронной плотности на уровне Ферми. Стоит отметить, что основной вклад в формирование энергетических зон около энергии Ферми вносит граница раздела между 1T- и 2H-фазой (синий пик на уровне с энергией Ферми). Важно также, что форма кривых DOS для 1T-фазы и границы раздела между фазами очень схожи, что также может свидетельствовать о том, что основной вклад в формирование металлической проводимости в гетерофазных двумерных наноструктурах вносит образование именно 1T-фазы внутри 2H-фазы монослоя MoS_2 с локализацией высокой плотности носителей тока на их границах.

Следующим шагом было проведение исследований по изучению атомной структуры и транспорт-

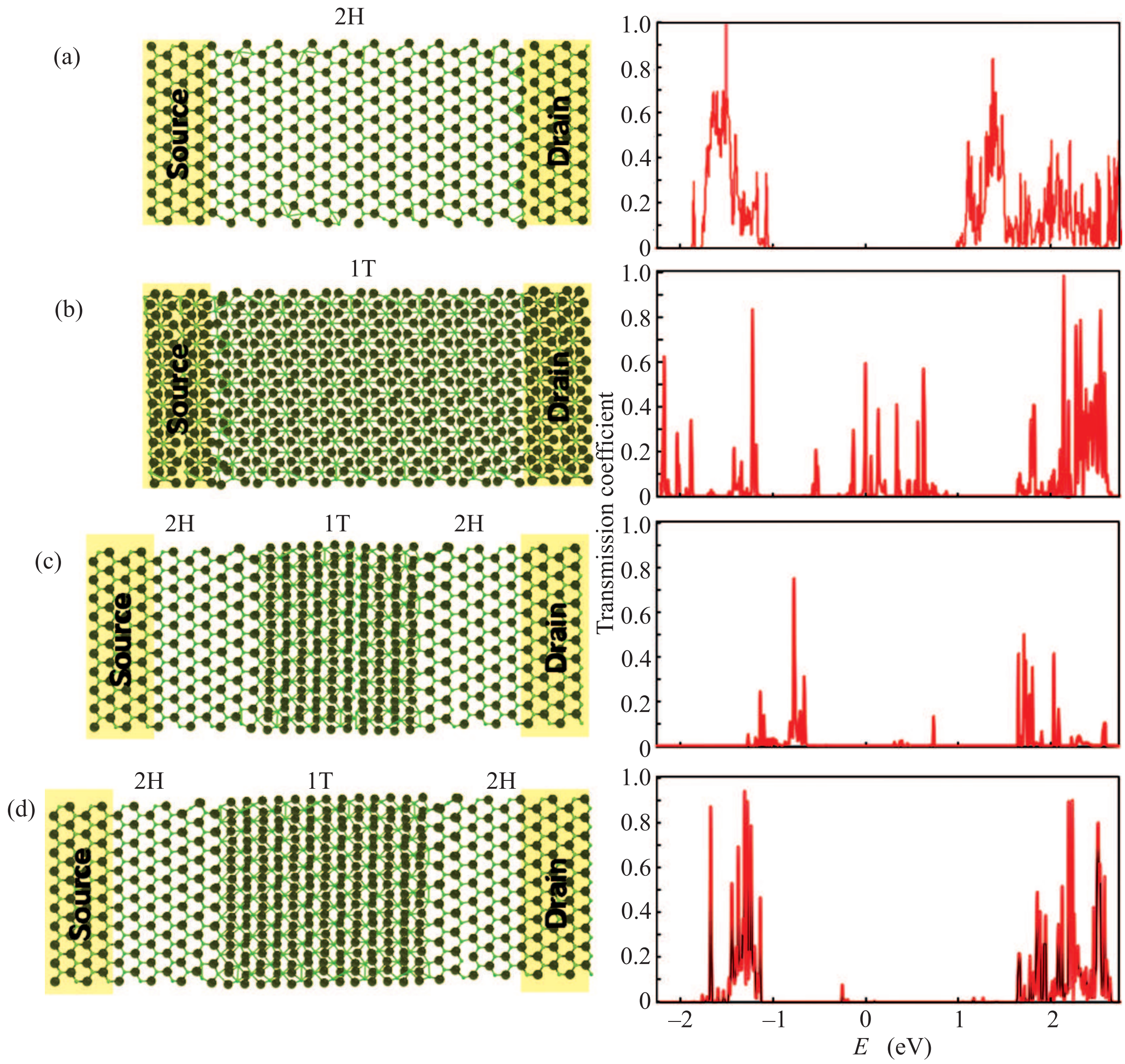

Рис. 4. (Цветной онлайн) Исследование транспортных свойств чистых 2H-MoS_2 (a) и 1T-MoS_2 (b) структур, а также гетерофазных нанолент с различной шириной 1T-фазы (c) и (d). Слева представлены атомные структуры, а справа зависимость коэффициента прохождения от энергии электронов

ных свойств гетерофазных нанолент на основе MoS_2 (наиболее встречающегося "кресельного" типа шириной ~ 3.3 нм): фрагменты нанолент MoS_2 двух различных фаз (2H и 1T) длиной около 6 нм и две комбинированные 2H-наноленты (фрагменты слева и справа имели одинаковую длину около 2.8 нм), содержащие в середине фрагмент ленты 1T-фазы длиной около 2.5 нм и 4 нм. Атомная структура и расположение электродов показаны на рис. 4 с левой стороны.

В ходе исследования было получено, что нанолента 2H-MoS_2 имеет транспортную запрещенную зону около 2 эВ, что немного больше, чем ширина запрещенной зоны для монослоя 2H-MoS_2 (1.6 эВ). Поскольку, в отличие от 2H-фазы, 1T-MoS_2 обладает металлическими свойствами, присутствие запрещенной зоны приводит к большому значению коэффициента прохождения при малых энергиях носителей заряда вблизи уровня Ферми (рис. 4b). Данный результат также подтверждают расчеты зонной структуры для монослоев MoS_2 (см. рис. 1 и рис. 2). Получено, что наличие участка 1T-фазы, внедренного в наноленту 2H-MoS_2, приводит к увеличению транспортной запрещенной зоны в результате образования границы раздела между двух фаз и искажения на ней структуры слоя (см. виды 1T- 2H-структур сбоку на рис. 3). Несимметричное появление пиков коэффициента прохождения вблизи энергии Ферми связано с наличием краевых состояний на несимметричных межфазных границах, что приводит к формированию дополнительной проводимости при прикладывании внешних электрических полей, свидетельствующей о возможном проявлении нелинейности в поведении вольтамперных характеристик, подобно появлению отрицательного дифференциального сопротивления в бислойном графене [34].

Выводы. С помощью теории функционала электронной плотности проведено комплексное исследование электронных и транспортных свойств сверхрешеток на основе MoS_2. Внедрение лишь небольшой доли 1T-фазы в монослой 2H-MoS_2 приводит к формированию дополнительных электронных уровней вблизи энергии Ферми и формированию квантовых ям в поперечном направлении сверхрешеток. Показано, что наличие 1T-фазы вносит основной вклад в формирование проводящих состояний (пиков коэффициента прохождения) в гетерофазных фрагментах нанолент. Таким образом, нами предложены гетерофазные ДПМ латеральные сверхрешетки, включая наноленты из них, перспективные для конструирования новых элементов наноэлектроники.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ # 14-12-01217. Расчеты проведены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [35] и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, Nature **360**, 444 (1992).
2. L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, and M. Talianker, Nature **365**, 113 (1993).
3. R. Rosentsveig, A. Margolin, A. Gorodnev, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, L. Rapoport, Y. Novema, G. Naveha, and R. Tenne, J. Mater. Chem. **19**, 4368 (2009).
4. A. A. Tedstone, D. J. Lewis, and P. O'Brien, Chem. Mater. **28**, 1965 (2016) .
5. X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, and X. Duan, Chem. Soc. Rev. **44**, 8859 (2015).
6. S. Lebègue and O. Eriksson, Phys. Rev. B **79**, 115409 (2009).
7. C. Ataca, H. Sahin, and S. Ciraci, J. Phys. Chem. C **116**, 8983 (2012).
8. Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, and W. Tang, Phys. **406**, 2254 (2011).
9. K. Kobayashi and J. Yamauchi, Phys Rev B **51**, 17085 (1995).
10. A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, Phys. Rev. B **83**, 4 (2011).
11. A. Kumar and P. K. Ahluwalia, Eur. Phys. J. B **85**, 186 (2012).
12. W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. D. Lee, Phys. Rev. B **85**, 033305 (2012).
13. G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, Nano Lett. **11**, 5111 (2011).
14. M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, and F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **87**, 196803 (2001).
15. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
16. Y. Shi, W. Zhou, A.-Y. Lu, W. Fang, Y.-H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L.-J. Li, J.-C. Idrobo, and J. Kong, Nano Lett. **12**, 2784 (2012).
17. A. H. C. Neto, Phys. Rev. Lett. **86**, 4382 (2001).
18. S. W. Han, H. Kwon, S. K. Kim, S. Ryu, W. S. Yun, D. H. Kim, J. H. Hwang, J.-S. Kang, J. Baik, H. J. Shin, and S. C. Hong, Phys. Rev. B **84**, 045409 (2011).
19. W. Jin, P.-C. Yeh, N. Zaki, D. Zhang, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, A. M. van der Zande, D. A. Chenet, J. I. Dadap, I. P. Herman, P. Sutter, J. Hone, and J. Richard M Osgood, Phys. Rev. Lett. **111**, 106801 (2013).
20. J. Heising and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. **121**, 638 (1999).
21. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **8**, 3719 (1973).
22. V. Alexiev, R. Prins, and T. Weber, Phys. Chem. **2**, 1815 (2000).
23. G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, and M. Chhowalla, ACS Nano **6**, 7311 (2012).
24. Y.-C. Lin, D. O. Dumcenco, Y.-S. Huang, and K. Suenaga, Nat. Nanotechnol. **9**, 391 (2014).
25. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, Nat. Nanotechnol. **6**, 147 (2011).
26. F. Wypych and R. Schöllhorn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1386 (1992).
27. E. Benavente, M. A. Santa Ana, F. Mendizábal, and G. González, Coord. Chem. Rev. **224**, 87 (2002).
28. H.-L. Tsai, J. Heising, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis, Chem. Mater. **9**, 879 (1997).
29. D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, and M. Chhowalla, Nano Lett. **13**, 6222 (2013).
30. X. Liu, T. Xu, X. Wu, Z. Zhang, J. Yu, H. Qiu, J.-H. Hong, C.-H. Jin, J.-X. Li, X.-R. Wang, L.-T. Sun, and W. Guo, Nat. Commun. **4**, 1776 (2013).
31. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys. Condens. Matter. **14**, 2745 (2002).
32. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
33. B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, J. Phys. Chem. A **111**, 5678 (2007).
34. K. M. M. Habib, F. Zahid, and R. K. Lake, Appl. Phys. Lett. **98**, 192112 (2011).
35. Vl. V. Voevodin, S. A. Zhumatiy, S. I. Sobolev, A. S. Antonov, P. A. Bryzgalov, D. A. Nikitenko, K. S. Stefanov, and Vad. V. Voevodin, Open Systems J. **7**, 36 (2012).