Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 5, с. 322 – 327 © 2022 г. 10 марта

Карта двумерных соединений халькогенидов вольфрама (W-S, W-Se, W-Te) на основе эволюционного поиска USPEX

Е. В. Суханова[+], *А. Г. Квашнин*[*+], *М. А. Агамалян*[×], *А. А. Захарян*[×], *З. И. Попов*[+1)]

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

[*]*Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия*

[×]*Ереванский государственный университет, 0025 Ереван, Республика Армения*

Поступила в редакцию 10 февраля 2022 г.
После переработки 10 февраля 2022 г.
Принята к публикации 11 февраля 2022 г.

В работе было проведено предсказание новых двумерных наноструктур состава W-X (X = S, Se, Te) при помощи эволюционного алгоритма, реализованного в программном пакете USPEX. По результатам проведенного поиска были предложены две новые термодинамически и динамически стабильные 2D структуры: W_3S_5 и W_5Te_2. Методами DFT было проведено исследование электронных и оптических свойств данных монослоев. Было показано, что предсказанные структуры W_3S_5 и W_5Te_2 проявляют полупроводниковые свойства с шириной запрещенной зоны 0.62 и 0.40 эВ соответственно, а рассчитанный спектр экстинкции указывает на широкую полосу поглощения в видимом диапазоне спектра, что делает эти материалы перспективными кандидатами для применения в фотовольтаике и солнечной энергетике.

DOI: 10.31857/S1234567822050093

1. Введение. Поиск новых перспективных наноматериалов для применения в областях оптоэлектроники, спинтроники и наноэлектроники привел к детальному исследованию свойств монослоев дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) [1–3] и различных гетероструктур на их основе [4–6]. В частности, объектами пристального исследования являются дихалькогениды вольфрама, которые демонстрируют ряд интересных физико-химических свойств. Они характеризуются сильным спин-орбитальным взаимодействием [7], благодаря чему перспективны для применения в спинтронике и валитронике [8], а также обладают уникальными оптическими свойствами, например, сильно связанными экситонами [9, 10] и наибольшим значением квантового выхода фотолюминесценции среди всех 2D полупроводников [11].

Как и многие другие ДПМ монослои дихалькогенидов вольфрама могут существовать в нескольких аллотропных модификациях: это гексагональная H-фаза, в которой атомы вольфрама находятся в тригональнопризматическом координационном окружении атомов серы, а также тетрагональные T и T′ (или Td) фазы, в которых атомы вольфрама находятся в октаэдрическом окружении [12]. Монослои дисульфида и диселенида вольфрама в основном состоянии существует в гексагональной H фазе, в отличие от дителлурида вольфрама, для которого основным состоянием является фаза T′. H-WS_2 и H-WSe_2 являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны ~ 2 эВ [7, 13]. Не смотря на то, что T фазы дисульфида и диселенида вольфрама не являются энергетически выгодными, они могут быть экспериментально получены, например, в качестве границ раздела [14, 15], выращены методом CVD [16] или при пост-обработке образцов [17, 18]. Напротив, монослой T′-WTe_2 является полуметаллом и топологическим изолятором [19], проявляет спиновый квантовый эффект Холла [20], а также обладает сверхпроводимостью и анизотропным магнетосопротивлением [21]. Ранее теоретически была предложена еще одна гексагональная фаза – H′ фаза, которая может встречаться в качестве границы раздела в двумерных кристаллах [22]. Помимо гексагональных фаз, теоретически было предсказано существование и других двумерных соединений состава WX_2 (X = S, Se, Te), например обладающих квадратной решеткой [23, 24] (S-WX_2). Проведенные теоретические исследования доказывают динамическую стабильность предсказанных структур, а также показывают, что такие монослои также являются топологическими изоляторами [23, 24]. Более того, в работе [25] было проведено теоретическое предсказание новых 2D фаз ДПМ стехиометрии

[1)]e-mail: zipcool@bk.ru

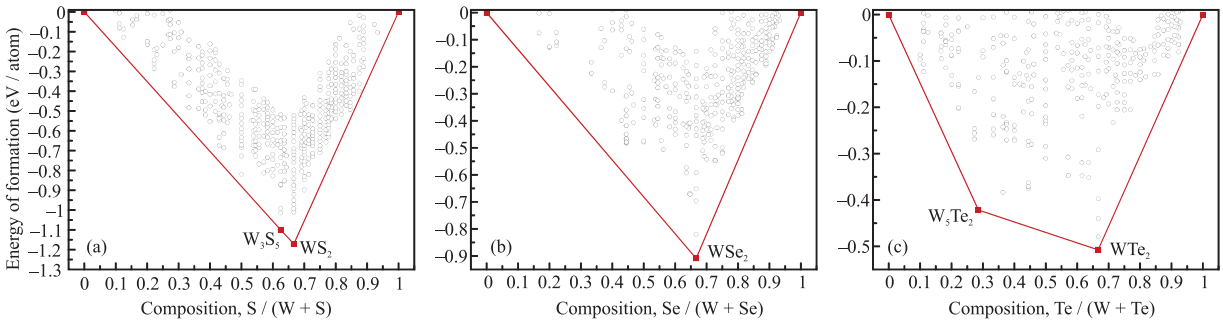

Рис. 1. (Цветной онлайн) Рассчитанные фазовые диаграммы в координатах состав – энергия образования для систем: (a) – W-S; (b) – W-Se; (c) – W-Te

MS_2 (M = Mo, W, Re), в которой было предложено несколько новых динамически стабильных структур.

Изменение стехиометрии двумерных наноматериалов может привести к появлению структур, обладающих новыми свойствами [26]. Так, например, при определенных условиях нарушение стехиометрии может произойти во время синтеза образцов [27, 28]. Кроме того, такое изменение может произойти как спонтанно под действием окружающей среды [29], так и контролируемо, например, под действием облучения высокоэнергетическими ионами [30, 31] или электронами [32, 33]. Ранее была экспериментально продемонстрирована возможность получения монослоев нестехиометрического состава – W_2S_3 [32]. Теоретическое исследование стабильности и свойств монослоев M_2X_3 (M = Mo, W; X = S, Se, Te), показало, что сульфиды и селениды проявляют полупроводниковые свойства, а теллуриды – металлические, кроме того, из всех исследованных структур только W_2Te_3 не является динамически стабильной. Следует отметить, что ранее не проводилось комплексных теоретических исследований по поиску стабильных двумерных материалов в системах W-X (X = S, Se, Te) с использованием методов глобальной оптимизации.

В данной работе было проведено теоретическое предсказание атомной структуры новых двумерных монослоев в системах W-S, W-Se и W-Te при помощи эволюционного алгоритма, а также с использованием методов теории функционала электронной плотности было проведено изучение электронных и оптических свойств предсказанных наноструктур.

2. Методы исследования. Поиск термодинамически стабильных двумерных структур проводился с использованием комбинации эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [34–36] с теорией функционала электронной плотности, которая использовалась для расчета полной энергии структур-кандидатов в процессе поиска. Первое поколение структур для эволюционного поиска состояло из 120 структур и было сгенерировано операторами произвольной симметрии [37] и топологии [38]. Последующие поколения (120 структур) состояли из 20 % произвольных структур, 40 % генерировалось оператором наследственности, 20 % – оператором мутации мягких мод и 20 % – оператором трансмутации. В процессе поиска генерировались структуры с количеством атомов в элементарной ячейке от 8 до 16. В ходе проведенного поиска были рассмотрены структуры, толщина которых составляла не более 6 Å, что соответствует значению удвоенной длины связи W-Te.

Релаксация структур проводилась методом теории функционала электронной плотности (DFT) [39, 40] с применением обобщённого градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation, GGA) в параметризации Пердю–Бурке–Ернзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) для обменно-корреляционного функционала [41]. Расчеты проводились в программном пакете VASP [42–44]. Для атомов вольфрама, теллура, серы и селена в расчете рассматривались электронные конфигурации $6s^25d^4$, $5s^25p^4$, $3s^23p^4$ и $4s^24p^4$, соответственно. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 500 эВ. Разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку из k-точек проводилось с использованием метода Монкхорста–Пака [45] с разрешением $2\pi \times 0.04\,\text{Å}^{-1}$. Величина вакуумного промежутка, т.е. расстояние между периодически расположенными слоями исследуемых структур, составляла не менее 15 Å, что исключает влияние слоев друг на друга в непериодичном направлении. Колебательные характеристики рассчитывались с помощью метода конечных смещений (VASP и PHONOPY [46, 47]). Для точного описания фононов в двумерных системах были учтены трансляционные и вращательные инварианты [48, 49], для этого была использована программа Hiphive [50].

Оптические свойства были рассчитаны с использованием суперпозиции осцилляторов Лоренца. Вещественная часть комплексной диэлектрической функции была найдена с помощью соотношения Крамерса–Кронига, а мнимая часть была найдена с помощью суммирования по незаполненным состояниям [51].

3. Результаты. Результаты эволюционного поиска стабильных двумерных соединений в системах W-S, W-Se и W-Te приведены на рис. 1. Отметим, что поскольку монослои состава WX_2 хорошо изучены в литературе, в данной работе рассмотрение их стабильности и свойств не проводилось.

В системе W-S были предсказаны две термодинамически стабильные структуры, имеющие состав W_3S_5 и WS_2. Структура WS_2 соответствует известной структуре H-WS_2 и является хорошо изученной в литературе как с экспериментальной [7], так и с теоретической точки зрения [13, 52]. Энергия известных фаз T- и T′-WS_2 несколько выше, чем энергия H фазы ($\Delta E_{H\text{-}T} = 0.30$ эВ/атом, $\Delta E_{H\text{-}T'} = 0.18$ эВ/атом), они являются метастабильными и находятся выше линии выпуклой оболочки. В системе W-Se термодинамически стабильной, помимо чистых веществ, является только известная структура монослоя WSe_2 в H фазе [52]. T и T′ фазы WSe_2 лежат несколько выше линии выпуклой оболочки ($\Delta E_{H\text{-}T} = 0.26$ эВ/атом, $\Delta E_{H\text{-}T'} = 0.09$ эВ/атом). Проведенный эволюционный поиск новых 2D структур в системе W-Te показал наличие двух термодинамически стабильных фаз: W_5Te_2 и WTe_2 (рис. 1c). Полученная структура монослоя WTe_2 соответствует известной в литературе T′ фазе [19–21]. Фазы H- и T-WTe_2 лежат выше линии выпуклой оболочки ($\Delta E_{H\text{-}T'} = 0.03$ эВ/атом, $\Delta E_{T\text{-}T'} = 0.22$ эВ/атом), что согласуется с литературными данными [53].

В ходе проведенного поиска были предсказаны две новые структуры: W_3S_5 и W_5Te_2. Монослой W_3S_5 является новым соединением, его структура может быть представлена в виде дефектного монослоя T′-WS_2, в котором отсутствует 1/3 атомов серы на одной из поверхностей (рис. 2a). Структуру W_5Te_2 можно рассматривать как слой атомов вольфрама в характерной для чистого металла ОЦК упаковке, терминированный с двух сторон атомами теллура. Для оценки динамической стабильности предсказанных структур были рассчитаны фононные спектры (рис. 2), в которых отсутствуют мнимые частоты колебаний. Анализ электронных зонных структур показал, что обе структуры являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, равной 0.62 и 0.40 эВ у монослоев W_3S_5 и W_5Te_2, соответственно (рис. 2). Для оценки перспектив применения предсказанных структур в качестве элементов оптоэлектронных устройств были изучены оптические свойства W_3S_5 и W_5Te_2 на примере рассмотрения коэффициента экстинкции (рис. 2). С помощью зависящей от длины волны света комплексной диэлектрической функции $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda)$ был найден коэффициент экстинкции, позволяющий оценить способность структур поглощать излучение:

$$K(\lambda) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}\right]^{1/2}.$$

Были рассмотрены продольные и поперечные компоненты диэлектрической проницаемости: $\varepsilon_i^{\parallel}$ (параллельно плоскости монослоя) и $\varepsilon i^{\perp}$ (перпендикулярно плоскости монослоя). В случае облучения монослоя W_3S_5 излучением, поляризованным нормально к поверхности, в ультрафиолетовой области спектра наблюдается два максимума поглощения (~ 130 нм и 200 нм). При облучении излучением, поляризованным в продольном направлении к поверхности монослоя, основной пик поглощения наблюдается в видимой области спектра (~ 670 нм), также интенсивный пик наблюдается в ближней ИК области спектра (~ 840 нм). Тем самым можно сделать вывод о возможности применения данной структуры в качестве детектора ультрафиолетового и инфракрасного излучения. В случае облучения монослоя W_5Te_2 излучением, поляризованным нормально к поверхности структуры, в ультрафиолетовой области спектра также наблюдается максимумы поглощения в области длин волн ~ 190 нм и 260 нм, что свидетельствует о перспективности использования W_5Te_2 в качестве датчика ультрафиолетового излучения. При облучении излучением, поляризованным в продольном направлении к поверхности структуры, основной пик поглощения наблюдается на границе ультрафиолетового излучения и видимой области спектра (~ 290 нм), также несколько интенсивных пиков наблюдается в видимой области спектра. Высокие значения коэффициентов экстинкции в видимом диапазоне позволяют рассматривать эти материалы в качестве элементов солнечной энергетики, при этом перспектива синтеза данных структур путем удаления легких элементов из известных дихалькогенидов вольфрама электронным пучком была продемонстрирована на примере монослоев селенида молибдена [33] и обсуждена в нашей предыдущей работе [26].

4. Заключение. В работе представлен результат поиска новых двумерных структур в системах

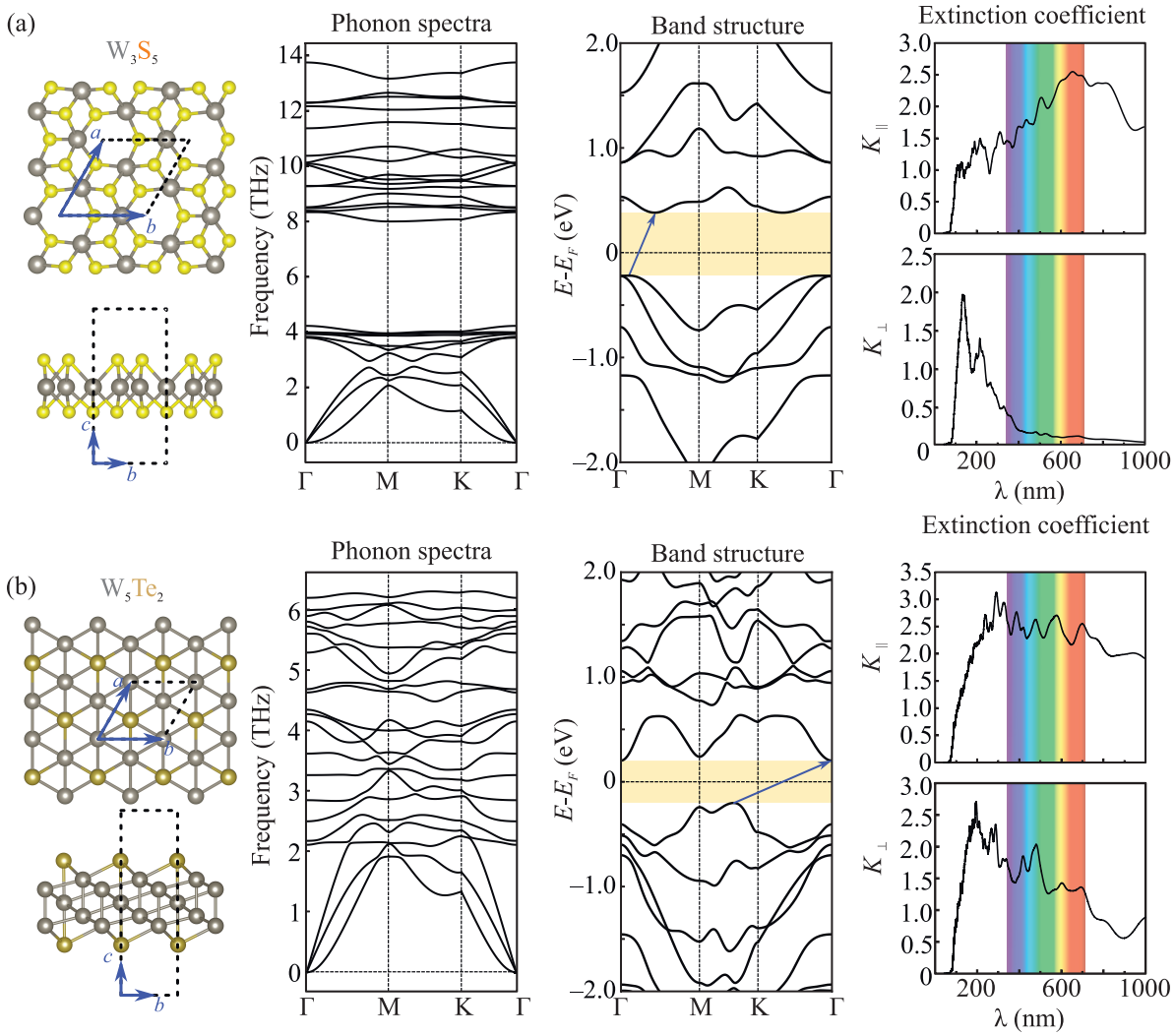

Рис. 2. (Цветной онлайн) Атомная структура, электронная зонная структура, спектр фононных колебаний и коэффициент экстинкции монослоя: (a) – W_3S_5; (b) – W_5Te_2. Атомы вольфрама, серы и теллура изображены серым, желтым и коричневым цветами, соответственно

халькогенидов вольфрама W-X (X = S, Se, Te). Были предложены две новые термодинамически стабильные структуры: W_3S_5 и W_5Te_2. Анализ фононных спектров подтвердил динамическую стабильность рассмотренных структур. Данные 2D слои являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.62 и 0.40 эВ, соответственно. Расчет коэффициентов экстинкции показал перспективность применения предложенных структур в качестве материалов устройств фотовольтаики, способных поглощать излучение в широком оптическом диапазоне, в частности W_5Te_2 и W_3S_5 могут найти возможное применение в качестве датчиков ультрафиолетового излучения, а W_3S_5 также как материал для датчиков инфракрасного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Комитета по науке министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения (КН РА) в рамках научного проекта # 20-53-05009 (20RF-185).

Авторы благодарят межведомственный суперкомпьютерный центр РАН и Информационно-вычислительный центр Новосибирского государственного университета за предоставление вычислительных ресурсов.

1. Д. Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский, ЖЭТФ **105**(4), 230 (2017).
2. М. М. Глазов, Е. Л. Ивченко, Письма в ЖЭТФ **113**(1), 10 (2021).

3. М. М. Махмудиан, А. В. Чаплик, Письма в ЖЭТФ **114**(9), 620 (2021).
4. М. А. Акмаев, М. В. Кочиев, А. И. Дулебо, М. В. Пугачев, А. Ю. Кунцевич, В. В. Белых, Письма в ЖЭТФ **112**(10), 650 (2020).
5. Е. В. Суханова, З. И. Попов, Д. Г. Квашнин, Письма в ЖЭТФ **111**(11), 743 (2020).
6. П. Л. Пех, П. В. Ратников, А. П. Силин, Письма в ЖЭТФ **111**(2), 80 (2020).
7. H. Zeng, G. B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, and X. Cui, Sci. Rep. **3**(1), 1 (2013).
8. W. H. Lin, P. C. Wu, H. Akbari, G. R. Rossman, N. C. Yeh, and H. A. Atwater, Adv. Mater. **34**(3), 2104863 (2022).
9. К. А. Брехов, К. А. Гришунин, Н. А. Ильин, А. П. Шестакова, С. Д. Лавров, Е. Д. Мишина, Письма в Журнал технической физики **43**(24), 46 (2017).
10. Y. You, X. X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, and T. F. Heinz, Nature Phys. **11**(6), 477 (2015).
11. L. Yuan and L. Huang, Nanoscale **7**(16), 7402 (2015).
12. D. Pasquier and O. V. Yazyev, 2D Mater. **6**(2), 025015 (2019).
13. H. Terrones, F. López-Urias, and M. Terrones, Sci. Rep. **3**(1), 1549 (2013).
14. W. Chen, X. Xie, J. Zong, T. Chen, D. Lin, F. Yu, S. Jin, L. Zhou, J. Zou, J. Sun, X. Xi, and Y. Zhang, Sci. Rep. **9**(1), 2685 (2019).
15. M. M. Ugeda, A. Pulkin, S. Tang, H. Ryu, Q. Wu, Y. Zhang, D. Wong, Z. Pedramrazi, A. Martin-Recio, Y. Chen, F. Wang, Z.-X. Shen, S.-K. Mo, O. V. Yazyev, and M. F. Crommie, Nat. Commun. **9**(1), 3401 (2019).
16. W. Chen, M. Hu, J. Zong, X. Xie, Q. Meng, F. Yu, L. Wang, W. Ren, A. Chen, G. Liu, X. Xi, F.-S. Li, J. Sun, J. Liu, and Y. Zhang, Adv. Mater. **33**(7), 2004930 (2021).
17. W. Ding, L. Hu, J. Dai, X. Tang, R. Wei, Z. Sheng, C. Liang, D. Shao, W. Song, Q. Liu, M. Chen, X. Zhu, S. Chou, X. Zhu, Q. Chen, Y. Sun, and S. X. Dou, ACS Nano **13**(2), 1694 (2019).
18. Y. Ma, B. Liu, A. Zhang, L. Chen, M. Fathi, C. Shen, A. N. Abbas, M. Ge, M. Mecklenburg, and C. Zhou, ACS Nano **9**(7), 7383 (2015).
19. S.-Y. Xu, Q. Ma, H. Shen, V. Fatemi, S. Wu, T. R. Chang, G. Chang, A. M. M. Valdivia, C.-K. Chan, Q. D. Gibson, J. Zhou, Z. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Lin, R. J. Cava, L. Fu, N. Gedik, and P. Jarillo-Herrero, Nature Phys. **14**(9), 900 (2018).
20. S. Wu, V. Fatemi, Q. D. Gibson, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. J. Cava, and P. Jarillo-Herrero, Science **359**(6371), 76 (2018).
21. M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, and T. Liang, Nature **514**(7521), 205 (2014).
22. Y. Ma, L. Kou, X. Li, Y. Dai, and T. Heine, Phys. Rev. B **93**(3), 035442 (2016).
23. W. Li, M. Guo, G. Zhang, and Y. W. Zhang, Phys. Rev. B **89**(20), 205402 (2014).
24. Y. Sun, C. Felser, and B. Yan, Phys. Rev. B **92**(16), 165421 (2015).
25. Z. Chen and L.-W. Wang, Chem. Mater. **30**(18), 6242 (2018).
26. T. Joseph, M. Ghorbani-Asl, A. G. Kvashnin, K. V. Larionov, Z. I. Popov, P. B. Sorokin, and A. V. Krasheninnikov, J. Phys. Chem. Lett. **10**(21), 6492 (2019).
27. Z. Zhou, T. Xu, C. Zhang, S. Li, J. Xu, L. Sun, and L. Gao, Nano Res. **14**(6), 1704 (2021).
28. J. Zhang, Y. Xia, B. Wang, Y. Jin, H. Tian, W. kin Ho, H. Xu, C. Jin, M. Xie, 2D Mater. **8**(1), 015006 (2020).
29. J. C. Kotsakidis, Q. Zhang, A. L. Vazquez de Parga, M. Currie, K. Helmerson, D. K. Gaskill, and M. S. Fuhrer, Nano Lett. **19**(8), 5205 (2019).
30. L. Ma, Y. Tan, M. Ghorbani-Asl, R. Boettger, S. Kretschmer, S. Zhou, Z. Huang, A. V. Krasheninnikov, and F. Chen, Nanoscale **9**(31), 11027 (2017).
31. B. Huang, F. Tian, Y. Shen, M. Zheng, Y. Zhao, J. Wu, Y. Liu, S. J. Pennycook, and J. T. Thong, ACS Appl. Mater. Interfaces **11**(27), 24404 (2019).
32. X. Wang, X. Guan, X. Ren, T. Liu, W. Huang, J. Cao, and C. Jin, Nanoscale **12**(15), 8285 (2020).
33. X. Zhao, J. Dan, J. Chen, Z. Ding, W. Zhou, K. P. Loh, and S. J. Pennycook, Adv. Mater. **30**(23), 1707281 (2018).
34. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).
35. A. R. Oganov, Y. Ma, A. O. Lyakhov, M. Valle, and C. Gatti, Rev. Mineral Geochem. **71**(1), 271 (2010).
36. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, Acc. Chem. Res. **44**, 227 (2011).
37. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, Comput. Phys. Commun. **184**, 1172 (2013).
38. P. V. Bushlanov, V. A. Blatov, and A. R. Oganov, Comput. Phys. Commun. **236**, 1 (2019).
39. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**(3B), B864 (1964).
40. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**(4), A1133 (1965).
41. J. P. Perdew and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **77**(18), 3865 (1996).
42. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**(1), 558 (1993).

43. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**(20), 14251 (1994).
44. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**(16), 11169 (1996).
45. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**(12), 5188 (1976).
46. A. Togo and I. Tanaka, Scr. Mater. **108**, 1 (2015).
47. A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **78**, 134106 (2008).
48. A. S. Nissimagoudar, A. Manjanath, and A. Singh, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**(21), 14257 (2016).
49. Y. D. Kuang, L. Lindsay, S. Q. Shi, and G. P. Zheng, Nanoscale **8**(6), 3760 (2016).
50. F. Eriksson, E. Fransson, and P. Erhart, Advanced Theory and Simulations **2**(5), 1800184 (2019).
51. M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**(4), 045112 (2006).
52. C. Ataca, H. Sahin, and S. Ciraci, J. Phys. Chem. C **116**(16), 8983 (2012).
53. H. H. Huang, X. Fan, D. J. Singh, H. Chen, Q. Jiang, and W. T. Zheng, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**(5), 4086 (2016).