

Новые металлические квази-2D структуры из слоев графена и дисульфида молибдена с внедренными атомами рения

В. А. Демин, Л. А. Чернозатонский¹⁾

Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 ноября 2014 г.

Рассмотрены новые металлические структуры в системе из слоев графена и дисульфида молибдена с внедренными атомами рения, в которых слой графена повернут на 30° к слою дисульфида молибдена, а Re-атом либо заменяет атом молибдена в слое MoS_2 , либо расположен между слоями, взаимодействуя преимущественно с 3 атомами серы и 6 атомами углерода. В последнем случае обнаружена высокая плотность электронных состояний на уровне Ферми, что говорит о высокой металличности бислоя 30° -графен-(Re)- MoS_2 по сравнению с другими рассмотренными ранее бислойнными структурами. Все предложенные структуры энергетически устойчивы. Рассмотрены также возможные приложения излученных бислоев.

DOI: 10.7868/S0370274X15020071

Двумерные дихалькогениды переходных металлов MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), типичным представителем которых является полупроводящий слой MoS_2 гексагональной структуры с шириной запрещенной прямой зоны $E_g = 1.8$ эВ, открывают широкие перспективы для полупроводниковых научных исследований и технологии на атомарном масштабе [1]. Недавние эксперименты с уверенностью демонстрируют возможности различных их применений, включая полевые транзисторы, низкоэнергетические переключатели, энергоёмкие устройства, устройства спинтроники и оптоэлектроники [2]. Кроме того, получая многослойные структуры при комбинации MoS_2 с другими двумерными слоями, например с графеном и BN -монослоем, можно управлять их электронными свойствами [3]. Известны и метастабильные 1Т металлические фазы, получаемые интеркаляцией MoS_2 -слоев щелочными металлами ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Они оказываются нестабильными на воздухе и при комнатной температуре легко переходят в полупроводниковую фазу MoS_2 , но стабилизируются при внедрении между MoS_2 -слоями атомов Re, Tc и Mn , которые служат донорами [4]. Совсем недавно была сформирована металлическая фаза MoS_2 (со смещением одного слоя атомов серы по отношению к другому) при воздействии электронного пучка [5]. Мы предлагаем новые металлические энергетически устойчивые конфигурации в системе из слоев графена и дисульфида молибдена с их интеркаляцией атомами рения.

Исследования стабильности и электронных свойств рассматриваемых структур проводились в рамках теории функционала электронной плотности в приближении локальной электронной плотности (DFT-LDA) [6] с параметризацией Пердю–Зунгера [7] при использовании программы SIESTA [8], где учтено взаимодействие слоев Ван-дер-Ваальса. Расчеты подобным методом хорошо зарекомендовали себя при вычислении характеристик двухслойных структур [3, 4].

При оптимизации геометрии число k точек было $2 \times 2 \times 1$. Оптимизация велась до тех пор, пока изменение полной энергии не оказывалось меньше, чем 10^{-4} эВ. Расстояние между периодически расположенными бислоями равнялось 20 \AA , что исключает влияние их друг на друга.

Известно, что графен является полуметаллом с нулевой запрещенной зоной при пересечении уровнем Ферми конусов электронного спектра в так называемой точке Дирака. При наложении графена на слой MoS_2 с совпадающими зигзагообразными направлениями гексагональная структура бислоя в целом сохраняется. Однако из-за несоответствия параметров решетки дисульфида молибдена ($d_{\text{MoS}_2} = 3.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$ [9]) и графена ($a = 2.46 \pm 0.01 \text{ \AA}$) бислои обычно представляют в виде сверхрешетки, чья стабильная гексагональная структура содержит элементарную ячейку (ЭЯ) с вычисленным нами параметром $L_{zz} = 12.33 \text{ \AA}$ из 4×4 ячеек слоя MoS_2 и 5×5 ячеек графена [10–12]. По своим электронным свойствам такая графен- MoS_2 -структура оказывается практически аналогичной графену, поскольку

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

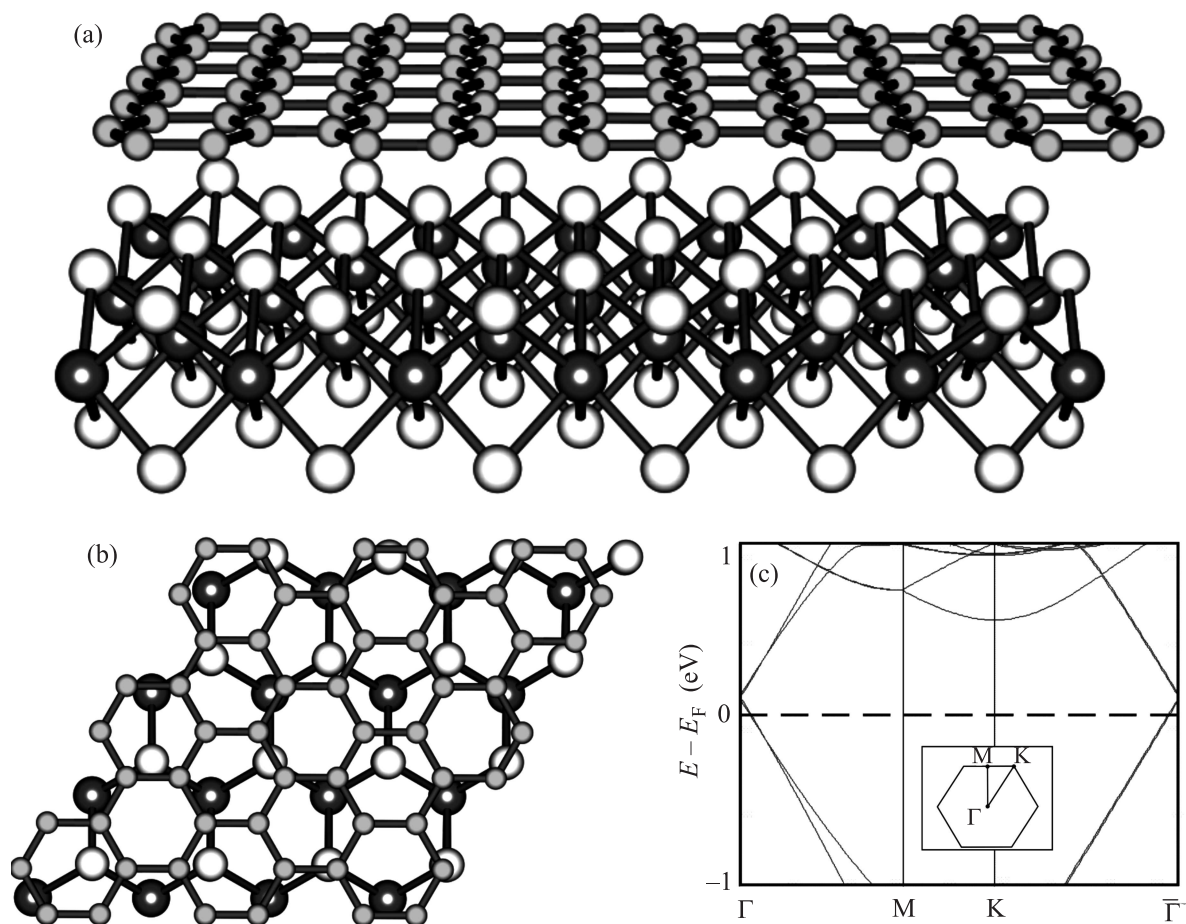


Рис. 1. Графен 30° - MoS_2 -структура. (a) и (b) – общий вид сбоку и вид на ее элементарную ячейку сверху ($L_{az} = 12.68 \text{ \AA}$). Зигзагообразные направления слоя MoS_2 совпадают с “кресельными” направлениями графена. (c) – Энергетическая зонная структура по главным направлениям (Γ -M, M-K, K- Γ) зоны Бриллюэна, показанной на вставке. Штриховая линия – уровень Ферми

здесь при молекулярном взаимодействии геометрия графена ($L_{z_{gr}} 5 \times 5 = 12.30 \text{ \AA}$) и дисульфида молибдена ($L_{z_{\text{MoS}_2}} 4 \times 4 = 12.60 \text{ \AA}$) слабо изменяется и зонный энергетический спектр, по существу, представляет собой “наложение” двух спектров, относящихся к слоям дисульфида молибдена (полупроводник) и графена (полуметалл) с малой величиной раскрытия щели $E_g = 0.04 \pm 0.01 \text{ эВ}$ [10]. Известно, что в связанных силами ван-дер-Ваальса бислоях (например, графен-нитрид бора [3]) можно повернуть один слой на заданный угол относительно другого и тем самым образовать бислоиные сверхрешетки с разными элементарными ячейками и несколько отличающимися энергетическими спектрами. Мы решили, используя методику расчета теории функционала плотности [6–8], исследовать изменение свойств графен- MoS_2 -бислоя при максимальном (с точки зрения несовпадения структуры слоев) повороте гра-

фена относительно слоя MoS_2 (на 30°), при котором в такой структуре вдоль направления зигзаг для MoS_2 расположится “кресельное-а” направление графена (рис. 1a и b). Оказалось, что и в этом случае можно получить гексагональную сверхрешетку из тех же 4×4 ячеек слоя MoS_2 и 3×3 “кресельных” ячеек графена с параметром $L_{agr30} = 12.78 \text{ \AA}$, близким к $L_{z_{\text{MoS}_2}}$. В процессе оптимизации стабильной структуры параметр ее ЭЯ становится равным $L_{az} = 12.68 \text{ \AA}$, так что графеновый слой несколько сжимается. Это приводит к изменению электронного спектра: новый бислой графен 30° - MoS_2 становится полуметаллом p -типа с малой плотностью носителей тока. Поскольку в структуре графен- MoS_2 можно допировать слой MoS_2 другими атомами [4, 12, 14], нас заинтересовали изменение электронных свойств при допировании предложенной графен 30° - MoS_2 -структуры и их отличие от ранее изученного бис-

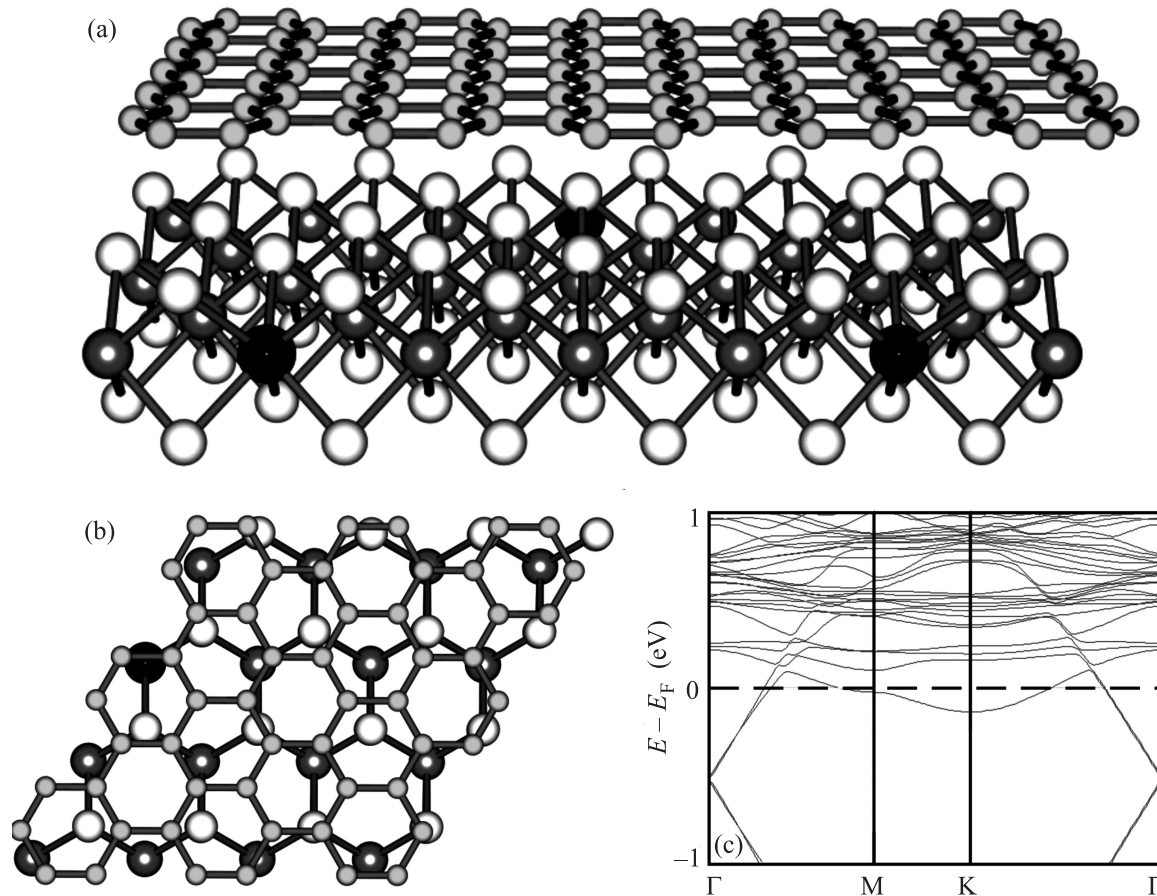


Рис. 2. Бислою графен 30° -MoS $_2$ с заменой в суперячейке MoS $_2$ одного Mo-атома на атом Re. (a) и (b) – Общий вид сбоку и вид сверху на элементарную ячейку. Черным кружком отмечен атом рения. (c) – Энергетическая структура по главным направлениям зоны Бриллюэна

лоя графен-MoS $_2$ [12], в ЭЯ которого один атом молибдена замещался атомом рения. Рассмотрен также случай межслойного интеркалирования атомом рения той же структуры. Такие графен-MoS $_2$ -бислои с атомами Re оказались металлами с высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми.

Рассмотрим вначале гексагональную структуру бислоя графен 30° -MoS $_2$, общий вид которой показан на рис. 1. Ее элементарная ячейка (рис. 1b) содержит 16 атомов Mo, 32 Si и 54 C (т.е. на 4 C-атома больше, чем в ЭЯ бислоя графен-MoS $_2$ [12]). После оптимизации полная энергия такой системы, равная $E = -20889.41$ эВ на ячейку, несколько отличается от энергии $E = -20268.43$ эВ на ячейку графен-MoS $_2$ -бислоя с однонаправленными главными осями каждого слоя, рассмотренного в работе [12]. Как видно из рис. 1c, уровень Ферми пересекает конус орбитальных ветвей графена на 0.13 эВ ниже нижней вершины конуса графеновых ветвей, что говорит о полуметаллическом характере бислоя графен 30° -MoS $_2$.

Причиной этого, по-видимому, является небольшая деформация графена в нем. Отметим, что невзаимодействующие слои имеют размеры выбранных суперячеек: $L_z(4 \times 4 \text{ MoS}_2) < L_{az} < L_a(3 \times 3 \text{ графен})$, так что в оптимизированной конфигурации на рис. 1 графеновая решетка получается слегка сжатой. Происходит слабое расталкивание графеновых ветвей в Γ -точке спектра $\delta = 0.035$ эВ (рис. 1c).

Обратимся теперь к бислою графен 30° -Mo(Re)S $_2$, допированному атомами рения (т.е. со структурой элементарной ячейки, в которой один атом молибдена замещен атомом рения; рис. 2). Ранее подобное допирование структуры графен-Mo(Re)S $_2$ изучалось экспериментально и теоретически в работе [12]. Проведенный там расчет показал небольшое пересечение d -Re-ветвей уровня Ферми в спектре (нижний край зоны проводимости δE_c лежит на 0.08 эВ ниже E_F). Это говорило о металличности такого допированного бислоя. В нашем случае стабильная бислоенная структура графен 30° -

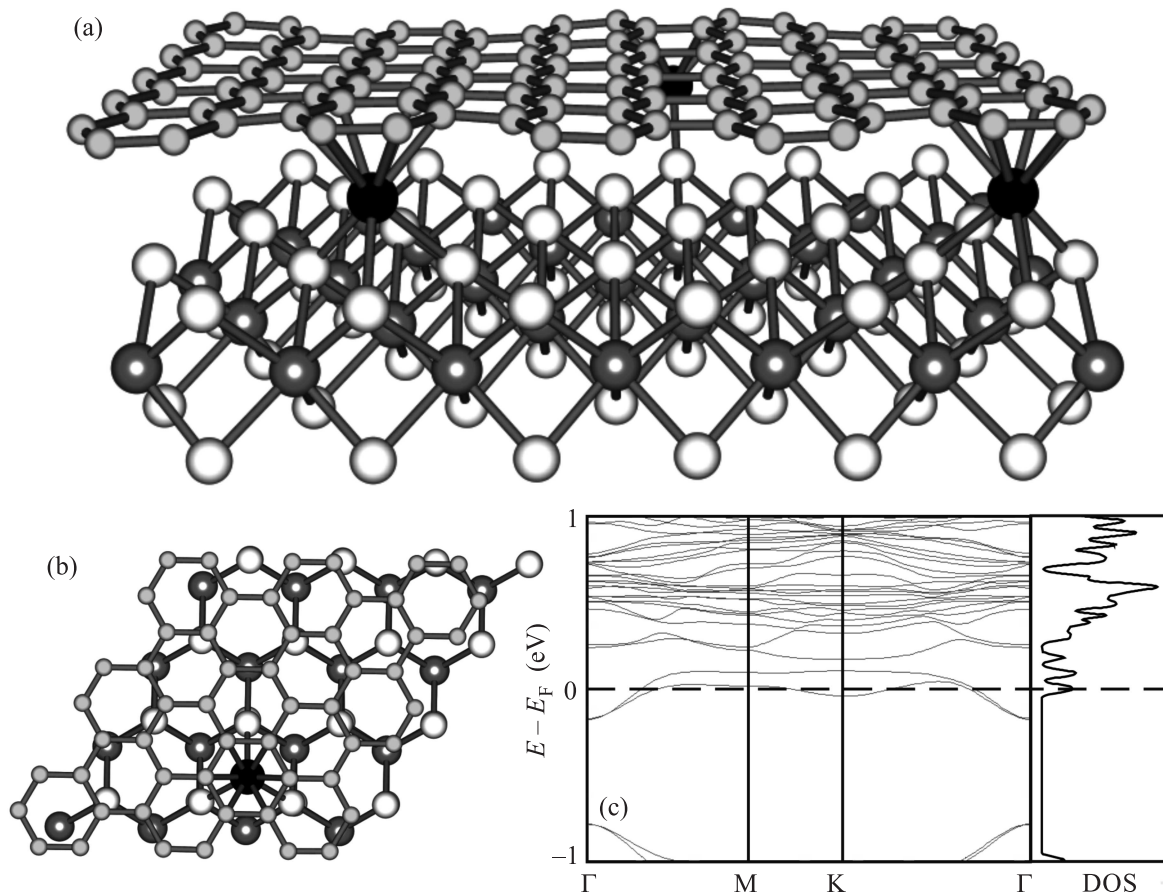


Рис. 3. Бислои графен 30° -MoS $_2$ с атомами рения между слоями (параметр $L = 12.68$). (a) и (b) – Общий вид сборки и вид сверху на его элементарную ячейку. Указаны связи атома Re с тремя атомами серы (их длины связей $d_{\text{Re-S}} = (2.46-2.48 \text{ \AA})$) и с шестью атомами углерода ($d_{\text{Re-C}} = 2.20 \text{ \AA}$). (c) – Энергетическая структура по главным направлениям зоны Бриллюэна и DOS

Mo(Re)S $_2$ также оказалась металлической, но с более высокой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми ($\delta E_c = E_F - E_{c\text{min}} = 0.16 \text{ эВ}$; рис. 2c). Таким образом, при таком замещении атома молибдена атомом рения зонная структура бислоя 30° графен-Mo(Re)S $_2$ претерпевает значительные изменения по сравнению со случаем “чистого” бислоя. Пересечение в виде конуса сохраняется, поскольку на структуру графена рений в составе MoS $_2$ слоя практически не влияет. Однако уровень Ферми поднимается из-за увеличения допирования слоя MoS $_2$ электронами рения.

Полная энергия системы графен 30° -Mo(Re)S $_2$ равна $E = -20972.40/205.6 \text{ эВ}$ на ячейку, что говорит о большей ее устойчивости по сравнению с бислоем без допирующего атома рения ($E = -20889.41 \text{ эВ}$ на ячейку). Здесь эквивалентность атомов в монослое MoS $_2$ несколько нарушается и снимается вырождение соответствующих ему ветвей. Моды, пересекаю-

щие уровень Ферми, включают d -орбиталь атома Re, увеличивая плотность состояний на нем по сравнению с предыдущим случаем (ср. рис. 2c и 1c).

В исследуемой структуре графен 30° -Mo(Re)S $_2$ такое допирование увеличивается (ср. рис. 2c и рис. 2 из [12]) из-за некоторого дополнительного напряжения слоя MoS $_2$ в ней (параметр ЭЯ $L_{\text{az(Re)}} = 12.69 \text{ \AA}$ меньше $L_{\text{zz(Re)}} = 12.33 \text{ \AA}$) по сравнению со структурой графен-MoS $_2$ с “параллельными” слоями. Однако и при повороте графенового слоя в зонной структуре, где уровень Ферми оказывается поднят над точкой Дирака (рис. 2c), пересечение графеновых ветвей в виде конуса с небольшой щелью сохраняется, так как рений, внедренный в слой MoS $_2$, также слабо влияет на графен. Поскольку из-за неоднородного молекулярного взаимодействия со слоем MoS $_2$ графена в суперячейке бислоя становятся неэквивалентными, вырождение в точке Дирака с “щелью” $\delta_D = 0.035 \text{ эВ}$ для графена и здесь снимается.

Далее рассмотрим новую структуру – бислой графен 30° –(Re)–MoS₂, интеркалированный атомами рения (Re-атомы внедрены между слоями; рис. 3). Здесь мы опирались на экспериментальное наблюдение адсорбции атомов рения на поверхность слоя MoS₂ и последующего осаждения на Re-атом от трех до шести атомов углерода из газовой фазы [14]. Теоретические оценки этой работы показали, что атому рения энергетически выгодно садиться на поверхность MoS₂, поскольку он легко ковалентно связывается с тремя атомами серы. “Перетекание” электронов с атома рения на атомы серы локально поляризует место адсорбции и способствует присоединению к Re-атому “сверху” шести C-атомов [14]. Соответственно в нашем случае бислоя 30° графен–(Re)–MoS₂ при приближении графена к MoS₂-слою его гексагону из 6-ти атомов углерода энергетически выгодно связываться с атомом рения, уже “сидящим” на трех атомах серы (рис. 3). Полная энергия равна $E = -21193.18$ эВ на ячейку, что составляет выигрыш $\Delta = E(\text{графен}30^\circ\text{--(Re)--MoS}_2) - E(\text{графен}30^\circ\text{--MoS}_2) - (E_{\text{Re}} = -292.50 \text{ эВ})$ в 11.27 эВ на ячейку. Следовательно, введение атомов рения между слоями делает бислой существенно стабильным. При этом *d*-Re-орбитали, взаимодействуя с орбиталями атомов углерода в областях ГМ и КГ вблизи уровня Ферми, образуют “металлическую” зону с шириной 0.29 эВ, отделенную от расположенных выше ветвей щелью $E_{g1} = 0.06$ эВ. Из рис. 3с видно, что такое сильное связывание атома рения с графеном приводит к большому расталкиванию его ветвей в Г-точке с “щелью” E_{g-1} ($\delta_D = 0.6$ эВ), в отличие от предыдущего случая, когда $\delta_D = 0.035$ эВ. Плотность электронных состояний на уровне Ферми увеличивается из-за “сгущения” пересекающих его мод по сравнению с бислоем 30° графен–Mo(Re)S₂ и бислоем 30° графен–MoS₂ (ср. рис. 3с, 2с и 1с).

Выводы. Таким образом, нами были рассмотрены новые энергетически устойчивые структуры из графена и дисульфида молибдена с поворотом графена относительно слоя MoS₂. Введение атома рения в суперячейку как при замещении атома молибдена, так и при встраивании его между слоями определяет металлические свойства таких структур. Может оказаться важным применение подобных бислоев в качестве металлических элементов в переходных областях от металлического слоя к полупроводниковому слою MoS₂ в нанoeлектронных схемах, а также в фотовольтаических элементах. Высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми в электронном энергетическом спектре в бислое G(90°)–(Re)–MoS₂

позволяет надеяться на возможность появления квазидвумерной сверхпроводимости в системе бислоя графен 30° –(Re)–MoS₂ на поверхности кристалла полупроводника MoS₂ или его многослойной пленке [15], аналогично сверхпроводящей системе металлический слой FeSe на поверхности SrTiO₃ [16], также имеющей весьма близкие параметры решеток на интерфейсе.

Авторы благодарны Д.Г.Квашнину за плодотворные обсуждения и техническую помощь. Работа выполнена в рамках проекта РНФ #14-12-01217. Расчеты были проведены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [17] и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. H. Terrones and F. López-Urías, and M. Terrones, *Sci. Rep.* **3**, 1549 (2013).
2. Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis et al., *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).
3. A.K. Geim and I.V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
4. A.N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 2458. (2011).
5. Y.Ch. Lin, D.O. Dumcenco, Y.-Sh. Huang, and K. Suenaga, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 391 (2014).
6. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. A* **136**, 864 (1964).
7. J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5075 (1981).
8. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale et al., *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, 2745 (2002).
9. S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Laegsgaard et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 951 (2000).
10. X.D. Li, S. Yu, S.Q. Wu, Y.H. Wen, S. Zhou, and Z.Z. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **117**, 15347 (2013).
11. J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, and J. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012111 (2013).
12. B. Sachs, L. Britnell, T.O. Wehling et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 251607 (2013).
13. H. Behera and G. Mukhopadhyay, *J. Phys. Chem. Sol.* **73**, 818 (2012).
14. Y.-C. Lin, D.O. Dumcenco, H.-P. Komsa et al., *Adv. Mater.* **26**(18), 2857 (2014).
15. Z. Zeng, T. Sun, J. Zhu et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 9052 (2012).
16. J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu et al., *Nature Materials* (2014).
17. V.I. Voevodin, S.A. Zhumatiy, S.I. Sobolev et al., *Open Systems J.* **7**, 36 (2012).