

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Изучен процесс окисления двумерных (2D) плёнок MoS_2 и MoSe_2 . Показано, что данные материалы имеют качественно различную реакцию на воздействие окружающей среды. Был предложен способ восстановления атомной структуры плоскости MoS_2 . Предложено объяснение каталитической активности окисленного монослоя MoS_2 в реакции электрохимического разложения воды. Исследована электронная структура дихалькогенидов молибдена и вольфрама допированных атомами кислорода.

2. Тема работы

Исследование изменения структуры дихалькогенидов молибдена под действием кислорода

3. Состав коллектива

Попов Захар Иванович, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, н.с.

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Химическая модификация является эффективным способом изменения свойств 2D материалов. Окисление является одной из наиболее распространённых форм химической модификации, которая в случае 2D кристаллов дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) имеет особое значение, так как может происходить спонтанно в условиях окружающей среды. Поэтому изучение данного процесса имеет важное значение для понимания долгосрочной устойчивости материалов в условиях окружающей среды, а также может открыть новые пути к модификации их свойств для применения в катализе.

4.2. Современное состояние проблемы

Помимо 2D кристаллов, чувствительных к окружающей среде, среди которых, например, чёрный фосфор, Bi_2Se_3 или WTe_2 , широко известны также и представители семейства ДПМ (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2), являющиеся стабильными в атмосфере. Тем не менее имеется все больше свидетельств о том, что в случае двумерных кристаллов ДПМ все же возможны структурные изменения, вызванные их окислением в атмосфере (например, MoS_2 , WS_2). Подобные эффекты впервые были обнаружены в образцах, подвергавшихся воздействию высоких температур¹ либо ультрафиолетового света и влаги^{2,3}. Впрочем, недавно Гао и др.⁴ показали, что однослойные MoS_2 (и WS_2), выращенные методом химического газофазного осаждения (CVD) демонстрируют явные признаки деградации структуры, вызванной их окислением в условиях окружающей среды на протяжении 6-12 месяцев. Фотолюминесценция (PL) с пространственным разрешением, а также сканирующая электронная микроскопия (STEM) показали, что травление, вызванное окислением, начинается на краях и границах зёрен и протекает по направлению к их центру. Показано также, что включение кислорода в структуру 2D кристаллов MoS_2 путём высокотемпературного отжига значительно усиливает фотолюминесценцию⁵. Хотя окисление краёв имеет особое значение с точки зрения стабильности в окружающей среде, значительно меньшую роль оно играет для химического контроля над свойствами 2D кристаллов ДПМ в силу их локально неустойчивой природы. Напротив, внедрение атомов кислорода в плоскость однослойных MoS_2 может стать удачным подходом к контролируемому изменению зонной структуры, которая в свою очередь определяет наиболее важные свойства 2D кристаллов ДПМ, такие как электронные и каталитические свойства. Как было показано, процессы активного окисления, такие как выдержка в кислородной плазме и

воздействие УФ, влияют на плоскость кристаллов MoS₂, однако механизм включения кислорода в исследуемые структуры, а также вызываемые окислением структурные изменения до конца не ясны.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

В работе при помощи экспериментальных и теоретических подходов исследовались изменения структур поверхности монослоев MoS₂ и MoSe₂, вызванные окислением. Так, было показано, что данные материалы имеют качественно различную реакцию на воздействие окружающей среды. Был предложен простой способ восстановления атомной структуры основной плоскости MoS₂. Структур MoS₂ была исследована в качестве катализатора для электрохимического расщепления воды с целью получения водорода.

Расчёт геометрической структуры и электронных свойств выполнялся в рамках теории функционала электронной плотности в программном пакете VASP (<http://www.vasp.at>).

4.4. Полученные результаты

Расчет энергии реагентов, промежуточных соединений и продуктов реакции окисления поверхности монослоев MoS₂ и MoSe₂ показал, что в случае MoS₂ образование моновакансий серы в таком процессе энергетически более выгодно (см. Рис.1). При дальнейшем заполнении одиночных вакансий серы атомами кислорода образуется двумерный кристалл окисульфида молибдена MoS_{2-x}O_x, имеющий структуру MoS₂.

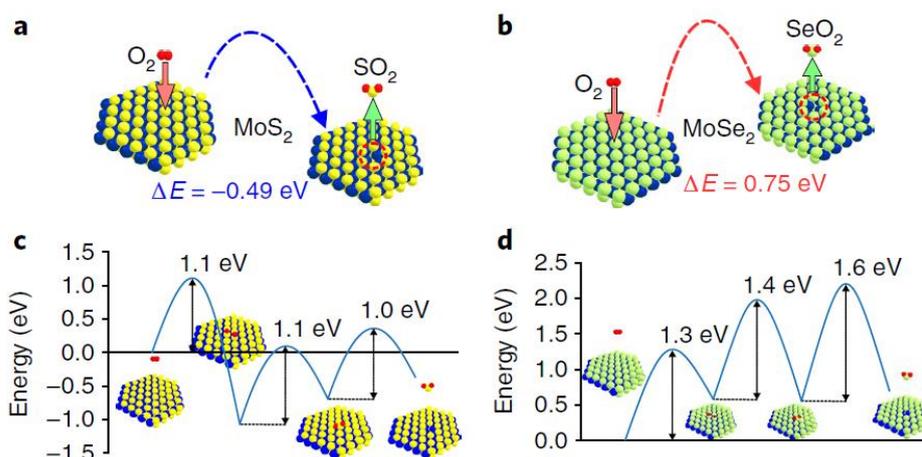


Рисунок 1 - Энергетика и кинетика образования вакансии серы на поверхности плоскости MoS₂ и MoSe₂ под действием кислорода.

Полученные двумерные кристаллы окисульфида молибдена MoS_{2-x}O_x демонстрируют каталитическую активность в реакциях получения водорода схожую с платиной (см. Рис.2).

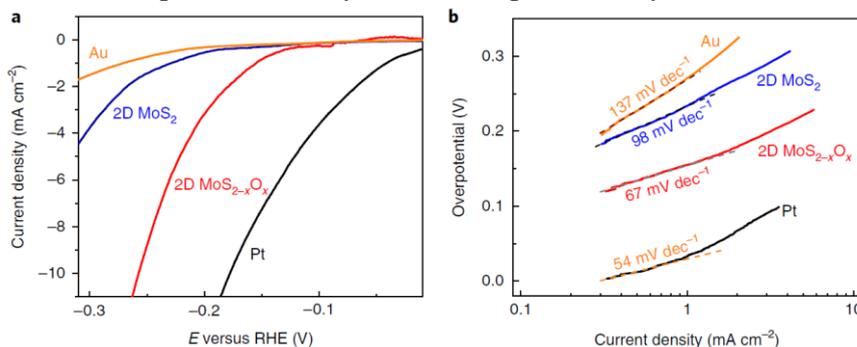


Рисунок 2 - Каталитическая активность 2D MoS_{2-x}O_x в реакции получения водорода

Электрохимические реакции требуют использования катализаторов, обладающих хорошей электропроводностью. В этом смысле, 2D структуры, проявляющие свойства металлов представляются наиболее перспективным материалом. Но 2D металлы химически менее стабильны по сравнению с полупроводниковыми структурами 2D дихалькогенидов переходных металлов. Следовательно, для практического применения предпочтительна полупроводниковая фаза, но с повышенной проводимостью. Для этого можно создать дефекты атомного масштаба, например, вакансии атома халькогена, с целью создать внедренные уровни в запрещенной зоне. При высокой плотности дефектов такие состояния могут перекрываться и повысить проводимость двумерных листов ДПМ за счет возникновения перколяционных путей для носителей заряда. Однако, в случае замещения изоэлектронным гетероатомом вакансионных дефектов внедренные уровни пропадают. Несмотря на это, гетероатом все еще может существенно изменить зонную структуру. Чтобы показать это были рассчитаны зонные структуры монослоев различных ДПМ, в которых одиночные атомы халькогена были замещены на кислород. На рисунке 3 представлены зонные структуры, в которых вклад атома кислорода показан красным цветом, а его спектральный вес показан размером маркеров.

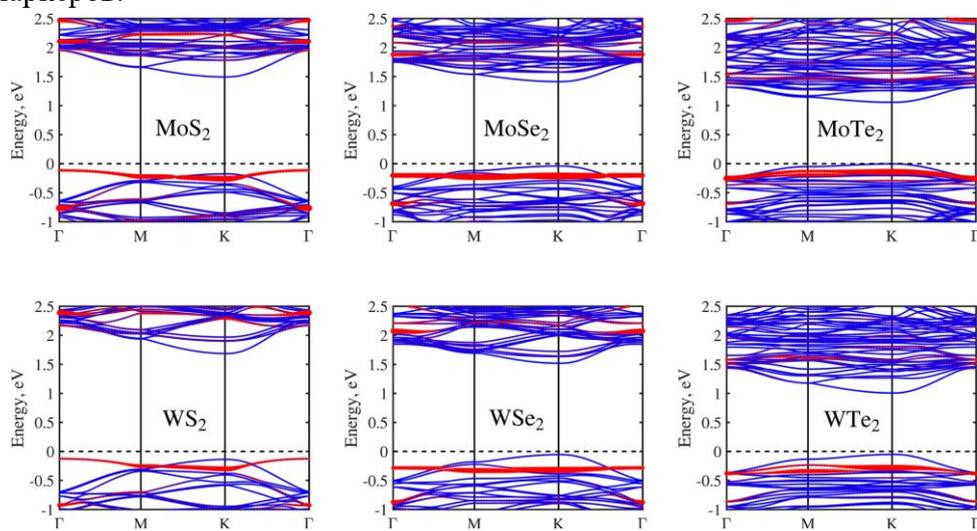


Рисунок 3 – Электронная структура дихалькогенидов молибдена и вольфрама с замещенным атомом серы на атом кислорода. Вклад от атома кислорода показан красным цветом

Из рисунка видно, что вклад вблизи верхней валентной зоны в основном обусловлен наличием гетероатома кислорода. Это представляется важным, так как эти зоны отвечают за перенос заряда на адсорбированные атомы водорода в процессе электрохимического разложения воды с целью получения водорода. Необходимо отметить, что вклад от атомов кислорода ближе всего к краю валентной зоне именно у окисленного MoS_2 , который демонстрирует каталитическую активность близкую к платине.

В то время как окисление базисной плоскости MoS_2 может представлять интерес с точки зрения управления электронными и каталитическими свойствами материала, в некоторых случаях более предпочтительно использование двумерного кристалла MoS_2 идеальной структуры. Для достижения идеальной структуры кристалла требуется разработка механизма по восстановлению окисленной структуры. Так, был предложен простой метод, способный полностью восстановить атомную структуру чистой двумерной фазы MoS_2 при помощи отжига кристаллов $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ в атмосфере H_2S при 200°C в течение 30 минут. СТМ изображения атомарного разрешения базисной плоскости MoS_2 до и после восстановления

(рисунок 4) ясно свидетельствуют, что двумерные кристаллы твёрдого раствора $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ могут быть восстановлены до идеальной структуры MoS_2 .

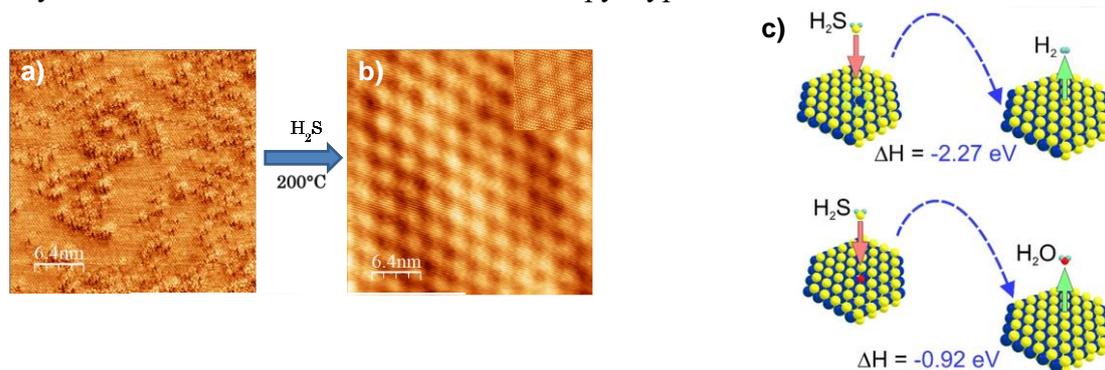


Рисунок 4 – СТМ изображение атомного разрешения двумерной плоскости $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ (а) до и (б) после отжига в течении 30 минут при 200 °С в атмосфере H_2S . (с) Процесс восстановления атомной структуры базисной плоскости MoS_2 в случае чистой вакансии и в случае вакансии, заполненной атомом кислорода

Список использованных источников

1. Yamamoto, M., Einstein, T. L., Fuhrer, M. S. & Cullen, W. G. Anisotropic Etching of Atomically Thin MoS_2 . *J. Phys. Chem. C* **117**, 25643–25649 (2013).
2. Ly, T. H. *et al.* Observing Grain Boundaries in CVD-Grown Monolayer Transition Metal Dichalcogenides. *ACS Nano* **8**, 11401–11408 (2014).
3. Parzinger, E. *et al.* Photocatalytic Stability of Single- and Few-Layer MoS_2 . *ACS Nano* **9**, 11302–11309 (2015).
4. Gao, J. *et al.* Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **10**, 2628–2635 (2016).
5. Nan, H. *et al.* Strong Photoluminescence Enhancement of MoS_2 through Defect Engineering and Oxygen Bonding. *ACS Nano* **8**, 5738–5745 (2014).

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

В первую очередь выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ и персонально Владиславу Анатольевичу Калюжному за усилия в поддержании бесперебойной работы кластера, отзывчивость, оперативное реагирование на просьбы и помощь в установке программ! Благодаря этому у нас есть возможность проводить наши исследования. Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером в проделанной работе, использование кластера сделало возможным получение заявленных результатов.

6. Перечень публикаций

- 1 Spontaneous doping of the basal plane of MoS_2 single layers through oxygen substitution under ambient conditions / János Pető, Tamás Ollár, Péter Vancsó, Zakhar I. Popov, Gábor Zsolt Magda, Gergely Dobrik, Chanyong Hwang, Pavel B. Sorokin & Levente Tapasztó // *Nature chemistry*. –2018. – Т. 10. – №. 12. – С. 1246. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0136-2> Impact Factor: 26.201
- 2 Transition Metal Chalcogenide Single Layers as an Active Platform for Single-Atom Catalysis / Zakhar I. Popov, Péter Vancsó, János Pető, Tamás Ollár, Gergely Dobrik, József S. Pap, Chanyong Hwang, Pavel B. Sorokin, Levente Tapasztó / *ACS Energy Letters* 2019, 4, 8, 1947-1953 <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01097> Impact Factor: 16.331