

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Проведено комплексное теоретическое исследование новых двумерных наноструктур в системах Mo-X, где X=S, Te и M-X, где M=V, W; X=S, Se, Te, при помощи эволюционного алгоритма, реализованного в программном пакете USPEX с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) для расчета полной энергии структур-кандидатов в процессе поиска. Был предсказан ряд двумерных структур и описаны их электронные свойства. Показано, что структуры Mo_5Te_2 , VS, V_3S , V_3S_2 , VTe_8 проявляют металлические свойства, а W_3S_5 , W_5Te_2 и V_3S_4 являются полупроводниками. Помимо термодинамически стабильных структур в системе Mo-S, был предсказан новый метастабильный монослой Mo_3S_4 , обладающий металлическими характеристиками. Исследование латеральной гетероструктуры с полупроводниковой H фазой MoS_2 продемонстрировало перспективность этого материала для создания контактов с полупроводниковой фазой MoS_2 , благодаря схожему значению параметров кристаллической решетки. Рассчитанный спектр экстинкции для найденных фаз W_3S_5 и W_5Te_2 показал, что данные структуры имеют широкую полосу поглощения в видимом диапазоне спектра, что делает эти материалы перспективными кандидатами также для применения в фотовольтаике и солнечной энергетике. Исследование сорбционных свойств и изменения электронной структуры V_3S_4 показало, что предсказанный монослой V_3S_4 является перспективным в области сенсорных применений для детекции оксидов азота NO_2 и NO .

2. Тема работы

Исследование новых двумерных материалов для применения в качестве сенсоров

3. Состав коллектива

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

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Теоретические подходы предсказания и исследования новых материалов позволяют значительно сократить затраты времени на экспериментальный синтез и исследование материалов, перспективных для применения в электронике, катализе и сенсорике. Высокая площадь поверхности и вариативность химических составов двумерных наноструктур халькогенидов переходных металлов может быть использована для широкого спектра применений, особенно для различных сенсорных платформ и детекторов биологических молекул. Поэтому цель проекта заключается в поиске новых двумерных структур бинарного состава, представляющих собой нестехиометрические фазы халькогенидов металлов Mo, W, V и исследование их электронных свойств под воздействием сорбированных молекул. Это позволит предложить новые материалы перспективные для высокочувствительных сенсоров биомолекул и газов.

4.2. Современное состояние проблемы

Большое количество химических веществ окружают человека в его повседневной жизни и некоторые из них представляют опасность для жизнедеятельности. Возможность определения типа химического вещества, его свойств и степени воздействия является критически важным. С начала XX века началось применение различных сенсоров для детектирования химических веществ, находящихся как в газовом, так и в жидком состояниях.

Важное преимущество двумерных материалов для применения в качестве сенсоров – возможность работать при комнатных температурах [1-7]. Такая особенность является следствием большой поверхности, высокой подвижности носителей заряда и поверхностной активности. Однокомпонентные двумерные материалы не являются настолько химически активными. Например, графен имеет в несколько раз большую чувствительность к газу NO₂, а MoS₂ чувствителен к NH₃ по сравнению с остальными газами [8]. Увеличение селективности и чувствительности двумерных материалов к определенным видам молекул является основной задачей в создании высокочувствительных газовых сенсоров.

Одним из возможных путей увеличения селективности определенного класса молекул является добавление металлических наночастиц на поверхность или создание дефектов. В данном направлении проведено большое количество исследований [9-13]. Другим способом является создание новых двумерных материалов. Этот путь является более перспективным, т.к. любой полученный новый двумерный материал потенциально может быть использован в большом количестве приложений, а не только в газовых сенсорах [10, 13, 14]. Например, дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) используются в газовых сенсорах, электрохимических сенсорах, в поверхностно усиленной рамановской спектроскопии (SERS) и др. [1, 15, 16]. ДПМ имеют структурную формулу MX₂, где М - переходные металлы (Mo, W, Zr, Hf, Ti, Nb и др.), а X - халькогены (S, Se, Te) [17]. Количество публикаций, посвященных исследованию сенсоров на основе ДПМ увеличивается экспоненциально [8,18]. Несмотря на большое количество исследований, недавно было показано, что новые соединения с отличным составом [19, 20] и нестехиометрические фазы ДПМ также могут существовать [21], что открывает возможность поиска новых 2D материалов.

Список использованных источников

1. Z. Meng, R. M. Stolz, L. Mendecki, and K. A. Mirica, “Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials, *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 1, pp. 478–598, 2019.
2. C. K. Ho, M. T. Itamura, M. Kelley, and R. C. Hughes, “Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants, *Contract*, vol. 2001, no. March, p. 34, 2001.
3. O. Marquardt, T. Hickel, J. Neugebauer, K. M. Gambaryan, and V. M. Aroutiounian, “Growth process, characterization, and modeling of electronic properties of coupled InAsSbP nanostructures, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, p. 043708, Aug. 2011.
4. G. Korotcenkov and B. K. Cho, “Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 244, pp. 182–210, 2017.
5. S. Basu and P. Bhattacharyya, “Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 173, pp. 1–21, 2012.
6. S. Yang, C. Jiang, S. Wei, S. Yang, C. Jiang, and S. Wei, “Gas sensing in 2D materials, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 021304, 2017.
7. S. Shi et al., “Highly-sensitive gas sensor based on two-dimensional material field effect transistor, *Nanotechnology*, vol. 29, no. 43, p. 435502, Oct. 2018.
8. S. J. Choi and I. D. Kim, *Recent Developments in 2D Nanomaterials for Chemiresistive-Type Gas Sensors*, vol. 14, no. 3. The Korean Institute of Metals and Materials, 2018.
9. X. Deng, X. Liang, S. P. Ng, and C. M. L. Wu, “Adsorption of formaldehyde on transition metal doped monolayer MoS₂: A DFT study, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, pp. 1244–1252, 2019.
10. G. Neri, “Thin 2D: The New Dimensionality in Gas Sensing, *Chemosensors*, vol. 5, no. 3, p. 21, 2017.

11. F. Jiang, W. S. Zhao, and J. Zhang, “Mini-review: Recent progress in the development of MoSe₂ based chemical sensors and biosensors, *Microelectron. Eng.*, vol. 225, p. 111279, 2020.
12. Y. Guo, R. Hu, X. Zhou, J. Yu, and L. Wang, “A first principle study on the adsorption of H₂O₂ on CuO (111) and Ag/CuO(111) surface, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, no. February, pp. 989–996, 2019.
13. E. M. Goliaei and N. Seriani, “Structure and Electronic Properties of Small Silver-Gold Clusters on Titania Photocatalysts for H₂O₂ Production: An Investigation with Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 5, pp. 2855–2863, 2019.
14. A. Bag and N. E. Lee, “Gas sensing with heterostructures based on two-dimensional nanostructured materials: A review, *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 43, pp. 13367–13383, 2019.
15. X. Ling et al., “Raman Enhancement Effect on Two-Dimensional Layered Materials, *Nano Lett.* 14, 3033, 2014.
16. R. Advances, T. Dimensional, and I. Nanomaterials, “Recent Advances in Two Dimensional Inorganic Nanomaterials for SERS sensing.
17. E. Lee, Y. S. Yoon, and D. J. Kim, “Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas Sensing, *ACS Sensors*, vol. 3, no. 10, pp. 2045–2060, 2018.
18. X. Tang, A. Du, and L. Kou, “Gas sensing and capturing based on two-dimensional layered materials: Overview from theoretical perspective, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1–20, 2018.
19. X. Wang et al., “Deriving 2D M₂X₃ (M=Mo, W, X=S, Se) by periodic assembly of chalcogen vacancy lines in their MX₂ counterparts, *Nanoscale*, 2020.
20. W. Xiong, K. Huang, and S. Yuan, “The mechanical, electronic and optical properties of two-dimensional transition metal chalcogenides MX₂ and M₂X₃ (M = Ni, Pd; X = S, Se, Te) with hexagonal and orthorhombic structures, *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 43, pp. 13518–13525, 2019.
21. T. Joseph et al., “Non-Stoichiometric Phases of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides: from Chalcogen Vacancies to Pure Metal Membranes, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, pp. 6492–6498, 2019.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

При помощи эволюционного алгоритма, реализованного в программном пакете USPEX с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) для расчета полной энергии структур-кандидатов в процессе поиска, был предсказан ряд двумерных структур на основе халькогенидов переходных металлов Mo-X, где X=S, Te и M-X, где M=V, W; X=S, Se, Te и описаны их электронные и сенсорные свойства. 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

В системе Mo-S были предсказаны четыре термодинамически стабильные структуры, то есть обладающих минимальной энергией образования: MoS₂, Mo₄S₄, Mo₅S, Mo₂S₃ (обозначены черными точками на Рисунок 1a).

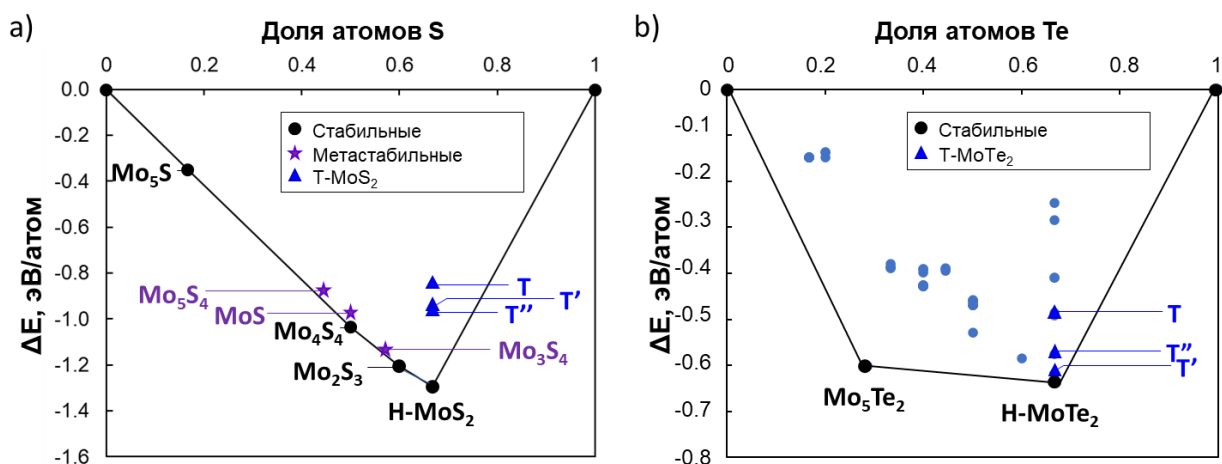


Рисунок 1. Рассчитанные фазовые диаграммы в координатах состав – энергия образования для систем (a) Mo-S и (b) Mo-Te. Черным, фиолетовым и синим цветами обозначены термодинамически стабильные, метастабильные структуры ($\leq 0,1$ эВ/атом) и известные в литературе метастабильные T-фазы MoS_2 и MoTe_2 , соответственно.

Дополнительно синим цветом на диаграмме обозначены энергии, соответствующие известным метастабильным фазам MoS_2 – структурам T, T', T'' фаз, которые ранее были теоретически исследованы, а некоторые успешно синтезированы [1,2]. Распределение данных фаз MoS_2 на диаграмме соответствует полученным ранее данным [3] ($E_{T'} < E_T < E_{T''}$). Самая нижняя по энергии точка соответствует известной структуре MoS_2 в фазе 2H, соответствующей экспериментально наблюдаемому монослою MoS_2 [4].

Из всех предсказанных структур, внимание следует уделить метастабильной двумерной фазе Mo_3S_4 (Рисунок 2e), расположенной близко к линии выпуклой оболочки (менее 0,1 эВ/атом), т.е. являющейся метастабильной.

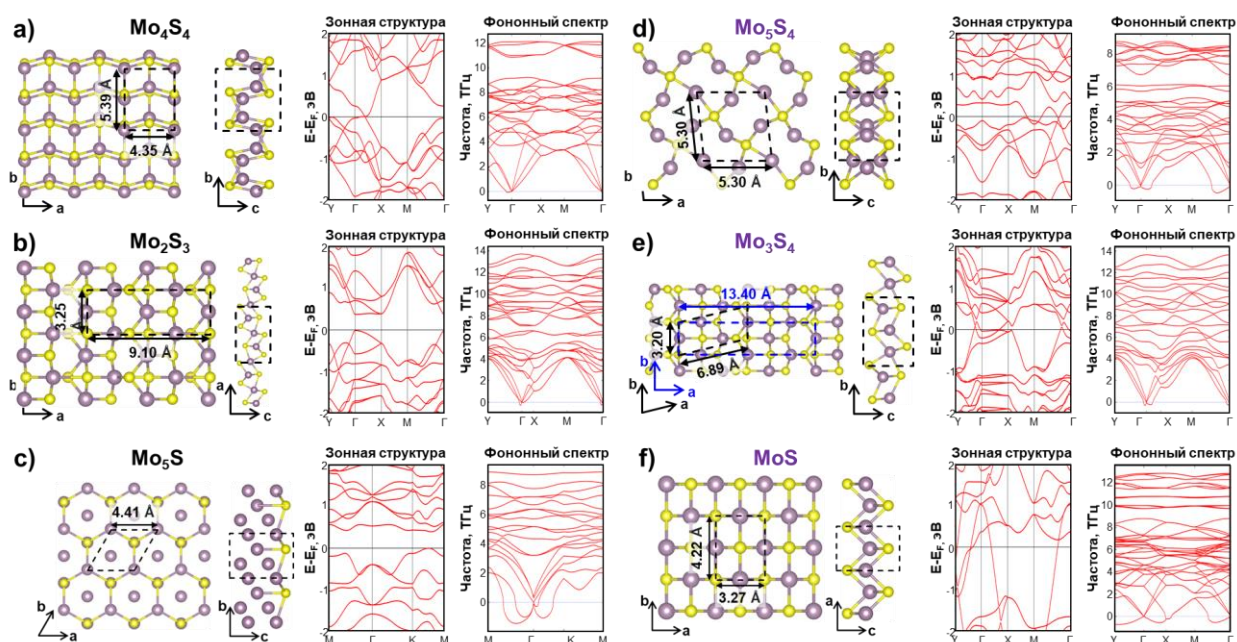


Рисунок 2. Атомная структура, электронная зонная структура и спектр фононных колебаний, предсказанных термодинамически стабильных (a, b, c) и метастабильных (d, e, f) фаз в системе Mo-S. Фиолетовым и желтым цветами обозначены атомы молибдена и серы, соответственно.

Данная фаза принадлежит к пространственной группе симметрии Cm . Интересно отметить, что фазы Mo_2S_3 и Mo_3S_4 можно представить как чередование структурных элементов MoS , имеющих четырехкоординированные атомы Mo с участками пятикоординированных атомов Mo , что приводит к стабилизации нестабильной структуры MoS . Фаза Mo_3S_4 состоит из 3-х неэквивалентных атомов молибдена, два из которых являются 5-координированными, а третий 4-координированным. Важной особенностью новой фазы является то, что она может быть получена непосредственно из фазы $H-MoS_2$, имеющей в структуре двойную линию вакансий по атомам серы в шахматной конфигурации.

Полученные результаты указывают на возможность создания металлических областей внутри/или в окружении полупроводниковой фазы $H-MoS_2$, что представляется перспективным для изготовления латеральных гетероструктур, состоящих из центральной области (полупроводниковый $H-MoS_2$) и металлических электродов одинакового состава, равномерно связанных с центральной областью (фаза $Cm-Mo_3S_4$). Более того, сравнение параметров элементарных ячеек фаз $H-MoS_2$ и $Cm-Mo_3S_4$ показало наименьшее несоответствие среди всех предсказанных фаз (менее 1% в одном из периодических направлений). Таким образом, интересным представляется рассмотреть возможность образования латеральной гетроструктуры $H-MoS_2/Cm-Mo_3S_4$, которую можно представить как чередование металлических и полупроводниковых областей в пределах слоя одного химического состава.

Для определения свойств контактов фаз $Cm-Mo_3S_4$ (металлические области) и $H-MoS_2$ (полупроводниковые области), мы смоделировали четыре возможных границы раздела (Рисунок 3).

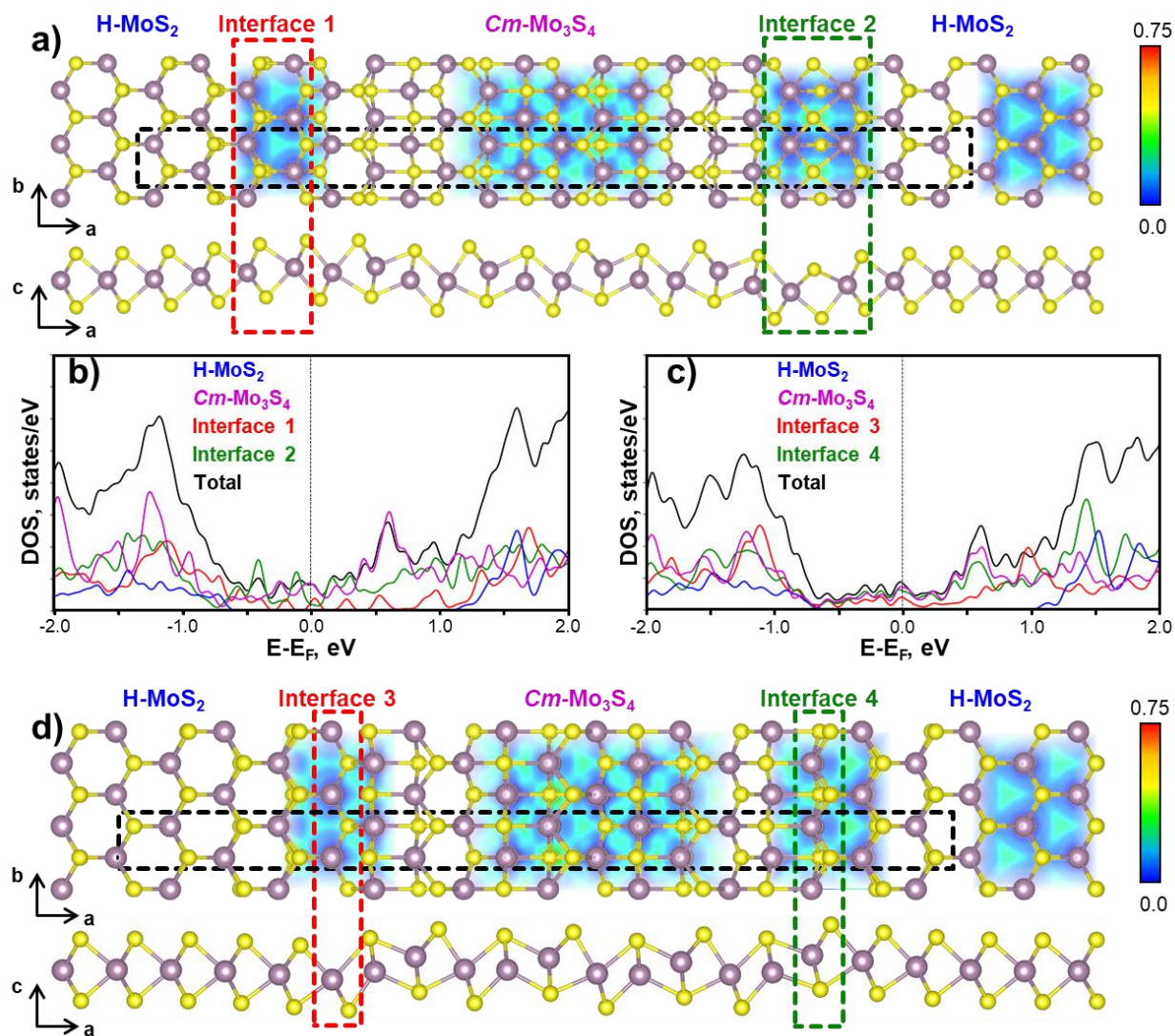


Рисунок 3. Рассмотренные латеральные гетероструктуры Cm-Mo₃S₄/H-MoS₂: (a, d) атомная структура. Фиолетовым и желтым цветами обозначены атомы Mo и S, соответственно. Цветные вставки: функции локализации электронов (ELF) для выбранных областей латеральных гетероструктур. (b, c) Полная и парциальная плотности электронных состояний (PDOS) для выбранных областей рассматриваемых латеральных гетероструктур Cm-Mo₃S₄/H-MoS₂. Для репрезентативности PDOS увеличены в 4 раза.

Для каждой области гетероструктуры были проанализированы парциальные плотности электронных состояний (PDOS). Проведенные расчеты показали, что MoS₂ и Mo₃S₄ сохраняют свои электронные свойства даже при соединении в латеральную гетероструктуру: MoS₂ сохраняет полупроводниковые свойства с шириной запрещенной зоны равной 1.7 эВ, а Mo₃S₄ проявляет металлические свойства (синяя и фиолетовая кривые на Рисунок 3 соответственно). В области интерфейса можно наблюдать появление электронных состояний на энергии Ферми (Рисунок 3), подобно случаю поликристаллических монослоев MoS₂ [5], что свидетельствует о металлизации граничных атомов. Более того, отсутствие острых пиков на энергии Ферми свидетельствует о наличии ковалентной связи в области интерфейса, что дополнительно подтверждается анализом функции локализации электронов (ELF) области границы раздела. Функция локализации электронов дает картину перехода электронов из локализованных состояний (область H-MoS₂) в делокализованные состояния (область Cm-Mo₃S₄) (Рисунок 3).

В системе MoTe (Рисунок 1б) было предсказано две термодинамически стабильных фазы: Mo₅Te₂ и MoTe₂. Структура MoTe₂ соответствует известной структуре H-MoTe₂. Другие известные фазы T-MoTe₂ и T'-WS₂ являются метастабильными, их энергия несколько выше, чем энергия H фазы ($\Delta E_{H-T}=0.42$ эВ/ф.е., $\Delta E_{H-T'}=0.04$ эВ/ф.е.). Структуру Mo₅Te₂ можно рассматривать как слой атомов молибдена в характерной для чистого металла ОЦК упаковке, терминированный с двух сторон атомами теллура. Расчет фононных спектров показал отсутствие мнимых частот колебаний, что свидетельствует о динамической стабильности предложенной структуры. Анализ электронной зонной структуры показал, что данная фаза проявляет металлические свойства.

В системе V-S, помимо широко изученной в литературе фазы VS₂, было предсказано несколько термодинамически стабильных фаз: V₃S, V₃S₂, VS, V₃S₄ (Рисунок 4). Анализ электронной зонной структуры показал, что предсказанные фазы, VS (Рисунок 4b), V₃S (Рисунок 4c), V₃S₂ (Рисунок 4d) проявляют металлические свойства и не обладают магнитными свойствами. В спектре фононных колебаний наблюдаются небольшие мнимые моды вблизи Г точки зоны Бриллюэна, которые обычно связаны с внеплоскостными колебательными модами, появление которых связано с малым размером рассматриваемой ячейки, поэтому можно сделать вывод о динамической устойчивости предсказанных новых сульфидов.

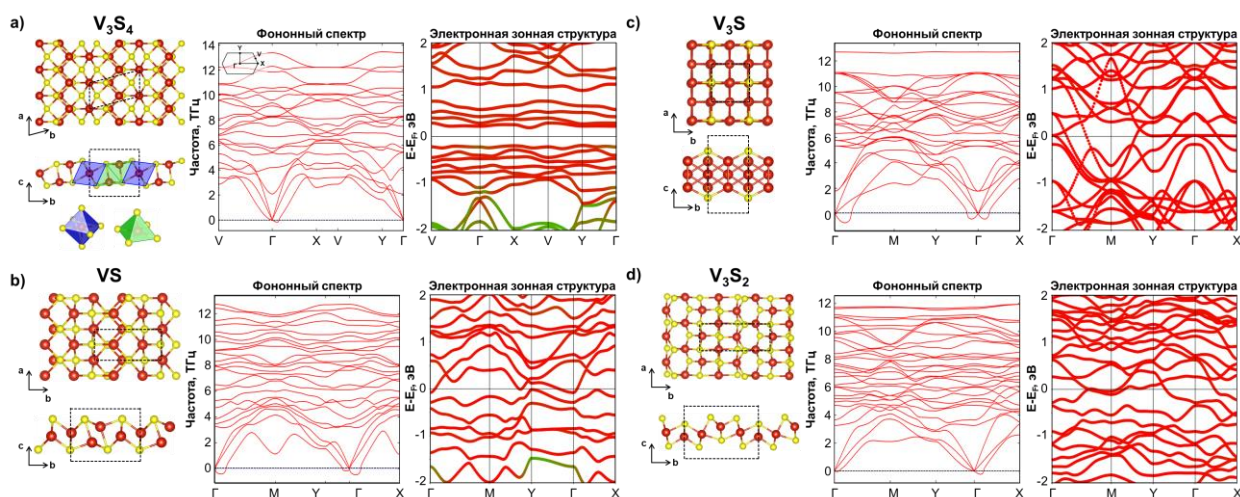


Рисунок 4. Атомная структура, электронная зонная структура и спектр фононных колебаний, предсказанных термодинамически стабильных фаз в системе V-S: (a) V₃S₄, (b) VS, (c) V₃S, (d) V₃S₂. Атомная структура: красным и желтым цветами обозначены атомы ванадия и серы, соответственно. Электронная зонная структура: красным цветом обозначен вклад от атомов металла, зеленым – от атомов серы.

Было проведено исследование возможности применения монослоя V₃S₄ в качестве сенсора молекул CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃, H₂O и O₂. Для каждой молекулы были рассмотрены все возможные положения сорбции. Было обнаружено, что наиболее энергетически выгодным положением сорбции молекулы газа, для всех рассмотренных молекул, является положение над атомом ванадия, находящимся в квадратно-пирамидальном окружении атомов серы (Рисунок 5).

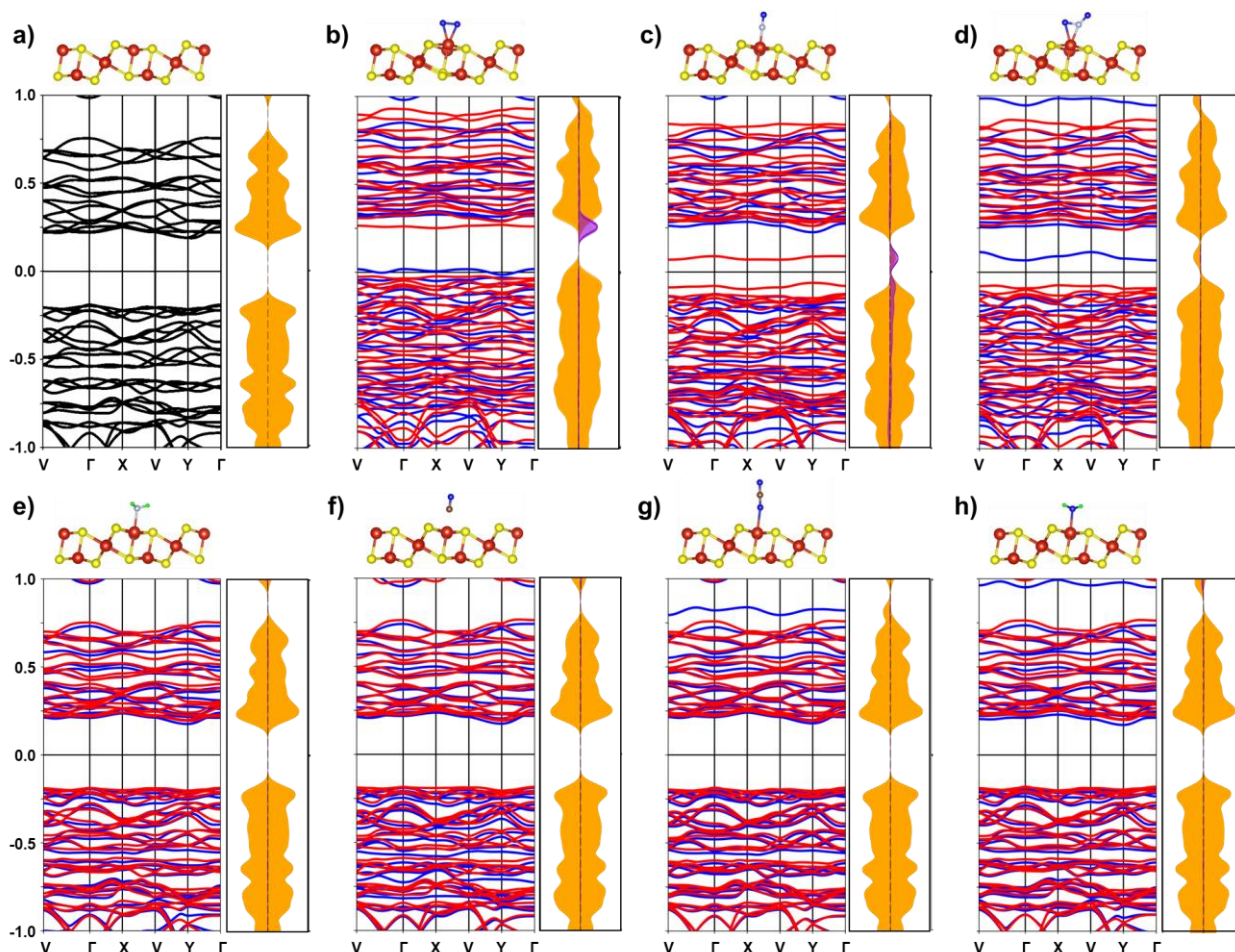


Рисунок 5. Электронная зонная структура и плотность электронных состояний монослоя V_3S_4 (a) до и после адсорбции молекул (b) CO, (c) CO_2 , (d) H_2O , (e) O_2 , (f) NH_3 , (g) NO и (h) NO_2 . Зонная структура: красным и синим цветами обозначены электронные зонные структуры для электронов со спином “вверх” и “вниз”. Плотность электронных состояний: оранжевым и фиолетовым цветами обозначены вклады от монослоя V_3S_4 и от молекул газов, соответственно. Вклад от атомов молекул газа увеличен в 4 раза для CO, CO_2 , O_2 , NO, NO_2 и в 20 раз для молекул H_2O и NH_3 .

Проведенные квантово-механические расчеты показали, что основным состоянием монослоя V_3S_4 является антиферромагнитное состояние, в котором материал демонстрирует полупроводниковые свойства с шириной запрещенной зоны 0.36 эВ. Расчет энергий адсорбции и электронных свойств показал, что V_3S_4 перспективен для использования в качестве сенсора для молекул NO_2 и NO, а также может найти применение в каталитических реакциях, в которых требуется понизить энергию диссоциации молекулы O_2 , например, в реакции восстановления кислорода.

В системах W-X были предсказаны две новые структуры: W_3S_5 и W_5Te_2 (Рисунок 6a,b). Монослой W_3S_5 является новым соединением, его структура может быть представлена в виде дефектного монослоя T^{\prime} - WS_2 , в котором отсутствует 1/3 атомов серы на одной из поверхностей. Структуру W_5Te_2 можно рассматривать как слой атомов вольфрама в характерной для чистого металла ОЦК упаковке, терминированный с двух сторон атомами теллура.

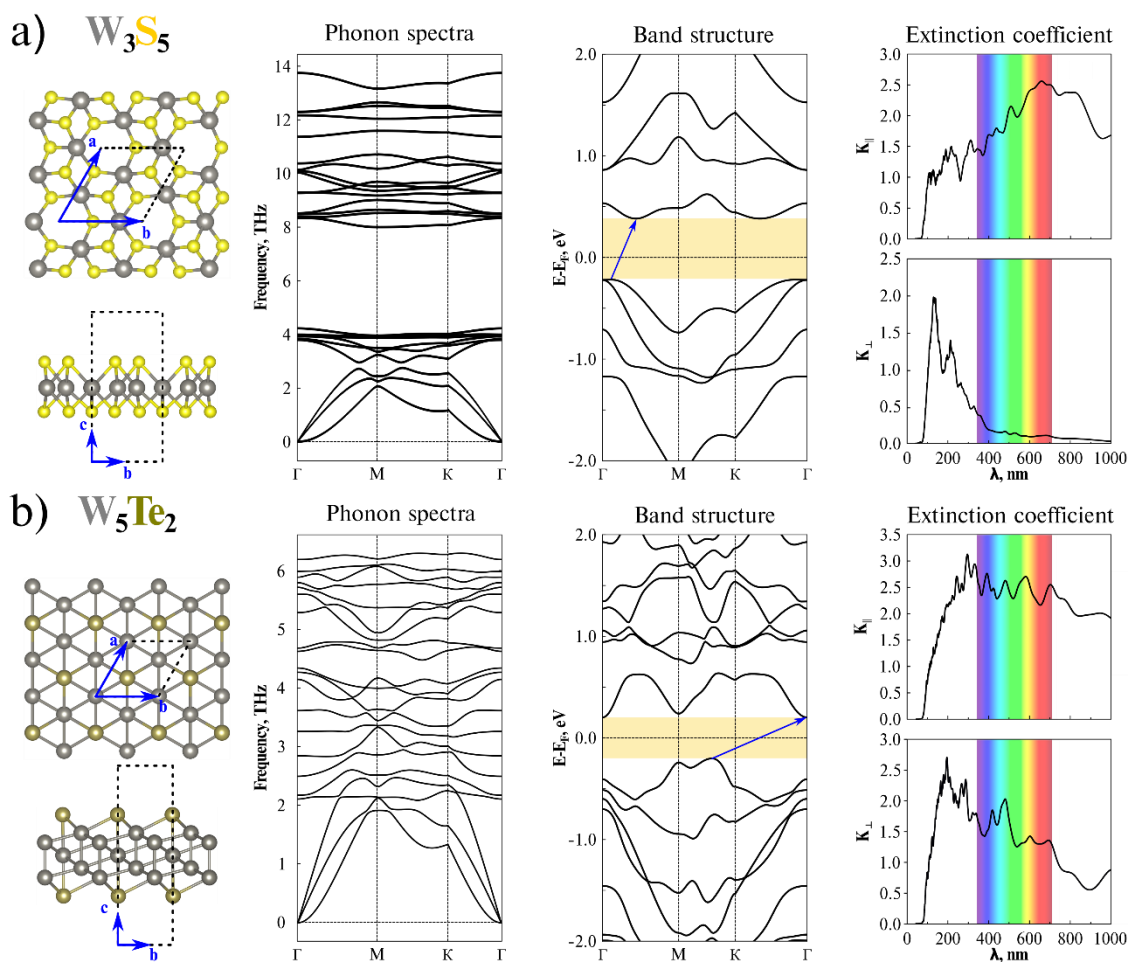


Рисунок 6. Атомная структура, электронная зонная структура, спектр фоновых колебаний и коэффициент экстинкции монослоя: а) W_3S_5 ; б) W_5Te_2 . Атомы вольфрама, серы и теллура изображены серым, желтым и коричневым цветами, соответственно.

В полученных спектрах фоновых колебаний отсутствуют мнимые частоты колебаний, что свидетельствует о динамической стабильности предсказанных структур. Анализ электронных зонных структур показал, что обе структуры являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны равной 0.62 эВ и 0.40 эВ у монослоев W_3S_5 и W_5Te_2 , соответственно.

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. Высокое значение в спектре экстинкции данные материалов в видимом диапазоне позволяют рассматривать эти материалы в качестве элементов солнечной энергетики.

Список использованных источников

1. Liu Q. et al. Gram-scale aqueous synthesis of stable few-layered 1T-MoS₂: applications for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution // *Small*. Wiley Online Library, 2015. Vol. 11, № 41. P. 5556–5564.
2. Xu H. et al. Observation of Gap Opening in 1T' Phase MoS₂ Nanocrystals // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2018. Vol. 18, № 8. P. 5085–5090.
3. Ma F. et al. Predicting a new phase (T'') of two-dimensional transition metal di-chalcogenides and strain-controlled topological phase transition // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 9. P. 4969–4975.
4. Sun J. et al. Synthesis methods of two-dimensional MoS₂: A brief review // *Crystals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017. Vol. 7, № 7. P. 198.
5. van der Zande A.M. et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide // *Nature Materials*. 2013. Vol. 12, № 6. P. 554–561.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ и персонально Владиславу Анатольевичу Калюжному за усилия в поддержании бесперебойной работы кластера. Благодаря этому у нас есть возможность проводить исследования на высоком уровне. Возможность выполнять расчеты на кластере ИВЦ НГУ сыграла значительную роль в получении приведенных результатов.

6. Перечень публикаций

1. Sukhanova E.V. et al. 2D-Mo₃S₄ phase as promising contact for MoS₂ // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 589. P. 152971.
2. Sukhanova E.V. et al. Map of Two-Dimensional Tungsten Chalcogenide Compounds (W–S, W–Se, W–Te) Based on USPEX Evolutionary Search // *Jetp Lett.* 2022. Vol. 115, № 5. P. 292–296.
3. Chepkasov I.V. et al. Computational Design of Gas Sensors Based on V₃S₄ Monolayer // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 5. P. 774.
4. Popov Z.I., Sukhanova E.V., Kvashnin D.G. Metallocene inspired 2D metal intercalated carbon allotropes: Stability and properties via DFT calculations // *Carbon*. 2021. Vol. 184. P. 714–720.