

# Электронное строение наноструктур дисульфида титана: монослой, наноленты, нанотрубки

© В.В. Ивановская, Г. Зейферт\*, А.Л. Ивановский<sup>†</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Институт физической химии, Технический университет,  
D-1062 Дрезден, Германия

(Получена 11 января 2005 г. Принята к печати 13 января 2005 г.)

Предложены атомные модели квазиодномерных (1D) плоских (наноленты) и цилиндрических (нанотрубки) наноструктур 1*T*- и 2*H*-фаз TiS<sub>2</sub>. Самосогласованным зонным методом функционала электронной плотности в схеме сильной связи исследованы особенности электронного строения и факторы устойчивости этих наноструктур в сравнении с двумерной (2D, молекулярный монослой) и трехмерной (3D, кристалл) формами дисульфида титана. Впервые выполнен анализ возможности фазовых переходов (1*T* ↔ 2*H*) в наноструктурах. Установлено, что октаэдрический тип атомного окружения, присущий устойчивой фазе 1*T* кристаллического TiS<sub>2</sub>, в 2D, 1D наноструктурах сохраняется. В отличие от 3D TiS<sub>2</sub>, все стабильные 2D и 1D наноструктуры являются полупроводниками; определены закономерности изменений зонного спектра наноструктур TiS<sub>2</sub> в зависимости от их типа и атомного строения.

## 1. Введение

Дисульфид титана TiS<sub>2</sub> принадлежит к широкой группе слоистых дихалькогенидов *d*-металлов (MX<sub>2</sub>, M — металл, X = S, Se). Эти материалы в зависимости от состава металлической подрешетки могут проявлять как металлические (и сверхпроводящие), так и полупроводниковые свойства (см. [1]).

Как известно, структура TiS<sub>2</sub> составлена упаковкой молекулярных слоев (S–Ti–S). Внутри слоев атомы связаны за счет сильных ковалентно-ионных взаимодействий, между отдельными слоями существуют слабые связи типа связей Ван-дер-Ваальса [2–4]. Слоистая структура и анизотропия межатомных связей в кристаллических веществах рассматриваются [5–10] как факторы, указывающие на возможность получения их квазиодномерных (1D — нанотрубки) и квазинульмерных (0D — фуллереноподобные молекулы) наноструктур.

Недавно [11] метод низкотемпературного газофазного синтеза (TiCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>S → TiS<sub>2</sub> + 4HCl) успешно применен для получения первых нанотрубок TiS<sub>2</sub>. Анализ их морфологии и структуры показал, что трубки составлены коаксиальными слоями сульфида титана (расстояние между слоями ~ 0.57 нм) с атомным соотношением Ti:S=1:2, имеют открытые концы, средние величины внешних и внутренних диаметров (*D*) трубок составляют ~ 20–30 и ~ 10 нм соответственно. В работах [12,13] изучены процессы интеркаляции нанотрубок TiS<sub>2</sub> литием и водородом и обсуждены возможности их использования в качестве материалов водородных аккумуляторов.

Материаловедческие перспективы различных классов наноструктур во многом определяются их электронными свойствами, которые могут существенно отличаться от соответствующих кристаллических (3D) фаз. Указанные свойства в свою очередь зависят от атомного строения и геометрии наноструктур. Так, нанотрубки дисульфи-

дов Mo, W являются полупроводниками, причем в зависимости от диаметра и атомной конфигурации стенок (так называемой хиральности) величина запрещенной щели резко меняется. Наоборот, все NbS<sub>2</sub>-нанотрубки по своим проводящим свойствам являются металлами [14–16].

Для дисульфидов *d*-металлов известны два наиболее устойчивых политипа — фазы 1*T* и 2*H*, отличающиеся типом локальной атомной координации. Для *d*-металлов VI группы (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>) более стабильны 2*H*-фазы, где атомы металла находятся в тригонально-призматическом окружении атомов серы. Наоборот, для дисульфидов металлов IV группы (Ti, Zr) характерна октаэдрическая координация атомов металла (1*T*-политип). Дисульфиды металлов V группы могут существовать как в 1*T*, так и 2*H* политипных формах [1,17].

До настоящего времени тип локальной атомной координации в дисульфидных наноструктурах, т.е. возможность „фазовых переходов“ 1*T* ↔ 2*H* при переходе от кристаллического состояния к наноразмерному, не изучался. В работах по моделированию нанотрубок NbS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> *a priori* полагали [14–16], что локальная атомная структура трубок совпадает с таковой для соответствующих кристаллических 2*H*-дисульфидов.

В данной работе впервые предложены атомные модели и в рамках самосогласованного зонного метода функционала электронной плотности в схеме сильной связи (DFT-TB) предприняты сравнительные исследования электронно-энергетических свойств серии 1D, 2D наноструктур дисульфида титана с различными (октаэдрическим и тригонально-призматическим) типами локальной атомной конфигурации. В результате выполнен анализ вероятности изменения типа атомного окружения при переходе кристаллического TiS<sub>2</sub> в наноструктурное состояние и впервые установлены особенности зонного спектра 1D наноструктур (нехиральных *zigzag* и *armchair* TiS<sub>2</sub>-нанотрубок и соразмерных атомных

<sup>†</sup> E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

**Таблица 1.** Диаметры  $D(\text{Ti})$ , величины запрещенной щели  $BG$ , полные энергии  $E_{\text{tot}}$  и энергии деформации  $E_{\text{st}}$  для оптимизированных структур нанотрубок и нанолент  $1T$ - и  $2H$ - $\text{TiS}_2$  (расчеты DFT-TB)

Фаза	Наноструктура	$D(\text{Ti})$ , нм	$BG$ , эВ	$-E_{\text{tot}}$ , эВ/атом	$E_{\text{st}}$ , эВ/атом
$1T$	Трубка (20, 0)	2.174 (2.161)*	1.28	55.703	0.063
	Лента I**	—	1.38	55.766	—
	Трубка (20, 20)	3.733 (3.743)*	1.54	55.759	0.012
	Лента III**	—	1.48	55.771	—
$2H$	Трубка (20, 0)	2.072 (2.161)*	1.12	55.378	0.117
	Лента II**	—	0.87	55.495	—
	Трубка (20, 20)	3.478 (3.743)*	1.21	55.499	-0.018
	Лента IV**	—	Металл	55.481	—

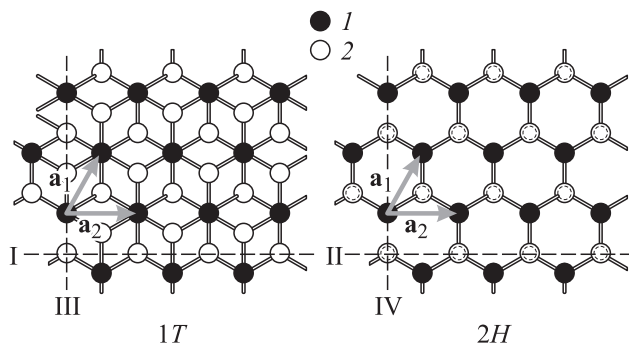
\* Диаметры „центральных“ цилиндров  $\text{TiS}_2$ -нанотрубок, образованных атомами титана (в скобках даны значения  $D(\text{Ti})$  до структурной оптимизации). \*\* I–IV — типы нанолент (см. текст).

лент) в сравнении с 2D молекулярными монослоями  $1T$ - и  $2H$ -фаз.

## 2. Структурные модели и метод расчета

Структура устойчивой  $1T$ -фазы  $\text{TiS}_2$  (группа  $P\bar{3}m$ ) образована триатомными (S–Ti–S) молекулярными слоями, состоящими из гексагональных атомных сеток Ti, заключенных между плоскими сетками атомов S (рис. 1). Слои упакованы таким образом, что атомы Ti расположены друг над другом вдоль оси  $z$ . Координационные числа атомов Ti и S равны 6 и 3 соответственно, атомы Ti находятся в центрах октаэдров  $[\text{TiS}_6]$ , соприкасающихся гранями. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу ( $Z = 1$ ), атомы находятся в позициях: Ti —  $1a(0, 0, 0)$ ; S —  $2d(1/3, 2/3, 0.2501)$ . Параметры решетки:  $a = 0.3402$ ,  $c = 0.5698$  нм [1].

Метастабильная фаза  $2H$ - $\text{TiS}_2$  (группа  $C6/mmc$ ) также образована молекулярными слоями S–Ti–S, состоящими из сопряженных тригональных призм  $[\text{TiS}_6]$ . Позиции атомов в ячейке ( $Z = 2$ ):  $2\text{Ti} — (0, 0, 0), (0, 0, 1/2)$ ,  $4\text{S} — (1/3, 1/3, \pm z), (-1/3, -1/3, 1/2, \pm z)$ .



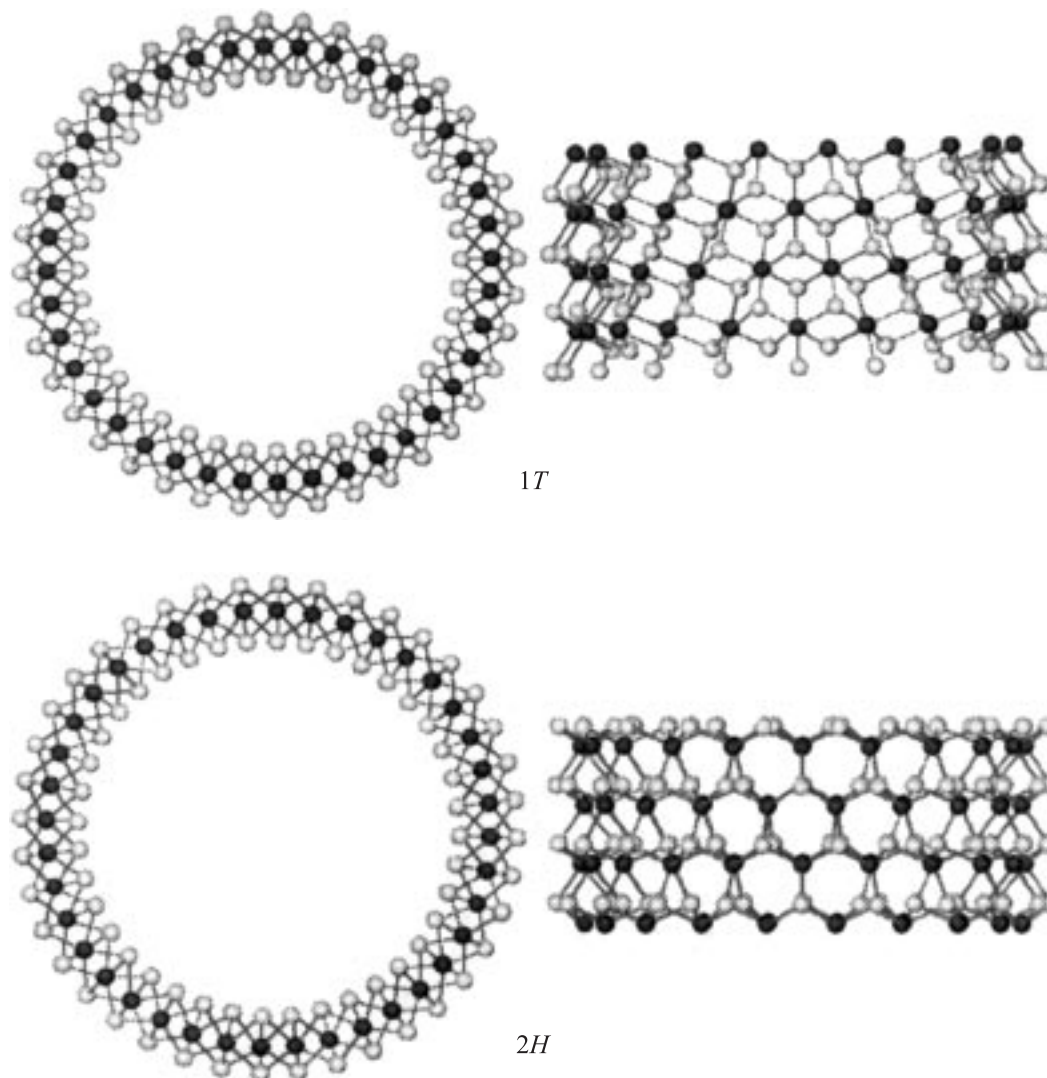
**Рис. 1.** Структуры молекулярных слоев фаз  $\text{TiS}_2$   $1T$  и  $2H$  ( $1 — \text{Ti}$ ,  $2 — \text{S}$ ). Указаны базисные векторы ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ), используемые при построении атомных моделей нанотрубок. Штриховые линии обозначают „срезы“ нанолент I–IV, пояснения см. в тексте.

На первом этапе мы провели расчеты оптимизированных структур и энергетических зон трехатомных молекулярных слоев фаз  $1T$  и  $2H$  дисульфида титана, на основе которых были построены структурные модели бесконечных нанотрубок. Для этого из слоя „вырезали“ молекулярные ленты, которые, подобно графеновым лентам для углеродных нанотрубок [7–10,18,19], сворачивали с образованием „трехстенных“ трубок. Эти  $\text{TiS}_2$ -трубки состоят из трех коаксиальных цилиндров атомов S, Ti и S (рис. 2). Геометрические параметры  $\text{TiS}_2$ -нанотрубок (НТ), согласно принятой схеме [18,19], описывали с помощью базисных векторов гексагональной сетки атомов Ti ( $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , рис. 1), задавая так называемый хиральный вектор  $\mathbf{c}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , который равен периметру цилиндра атомов Ti.

Все многообразие конструируемых указанным образом  $\text{TiS}_2$ -НТ можно, воспользовавшись известной классификацией (см. [18,19]), разделить на три группы структур: так называемые нехиральные *armchair* ( $n, n$ ), *zigzag* ( $n, 0$ ) (рис. 2) и хиральные ( $n, m$ ) трубки. Мы рассмотрели нехиральные *zigzag* (20, 0) и *armchair* (20, 20) НТ. Зонные расчеты проведены с использованием 120-атомных элементарных ячеек; диаметры центральных (в трубке —  $D(\text{Ti})$ ) атомных цилиндров приведены в табл. 1.

Кроме того, проведены расчеты зонной структуры бесконечных молекулярных  $\text{TiS}_2$ -лент, „сверткой“ которых получены упомянутые (20, 0) и (20, 20) трубки. При этом мы преследовали две основные цели.

Во-первых, представляется интересным сравнить электронно-энергетические состояния нанолент  $1T$ - и  $2H$ -фаз  $\text{TiS}_2$  с тремя типами срезов, составленных S-, Ti- или (S+Ti)-атомами, и определить их наиболее устойчивые конфигурации. Образование таких краевых структур для  $\text{TiS}_2$ -нанотрубок может быть связано с наличием протяженных атомных дефектов их стенок (дислокациями) вдоль оси НТ либо за счет отклонения структуры трубок от цилиндрической — при формировании свиткообразной морфологии НТ. Отметим, что „наносвитки“ обнаружены (методом сканирующей микроскопии) для ряда наноматериалов (например, оксидов



**Рис. 2.** Фрагменты оптимизированных атомных структур нанотрубок *zigzag* (20,0), построенных на основе молекулярных слоев фаз *1T*- и *2H*-TiS<sub>2</sub>.

*d*-металлов [20–23]). Наличие краевых состояний может привести к переходам типа полупроводник–металл; недавно найдено возникновение металлоподобных состояний на срезах мономолекулярных лент полупроводящего MoS<sub>2</sub>; соответствующие краевые атомные цепи были интерпретированы как одномерные проводники [24].

Во-вторых, сравнение энергетических состояний размерных нанолент и нанотрубок позволяет обсудить относительную стабильность этих систем в терминах энергии деформации (*strain energy*  $E_{st}$ , см., например, [14–16]), отражающей энергетический эффект свертки плоского слоя (ленты) в цилиндр.

В качестве модельных систем мы рассмотрели четыре бесконечные молекулярные ленты типа I–IV, использованные для построения *1T*- и *2H*-подобных TiS<sub>2</sub>-НТ: *zigzag* (20, 0) — (I, III) и *armchair* (20, 20) — (III, IV) с одинаковым числом атомов (120) в элементарных

ячейках. Направления „разрезов“ *1T*- и *2H*-TiS<sub>2</sub> монослоев показаны на рис. 1. В результате плоскости срезов лент I, II содержат атомы Ti или S, тогда как лент III, IV — атомы (Ti + S).

Расчеты всех упомянутых наноструктур выполнены самосогласованным зонным методом функционала электронной плотности в схеме сильной связи (DFT-TB) [25]. Структуры всех рассмотренных наносистем оптимизированы по условию минимизации их полной энергии. Результатами расчетов явились энергетические зоны, полные и парциальные плотности электронных состояний (ПС), полные энергии систем ( $E_{tot}$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Прежде чем обратиться к изложению полученных результатов, отметим, что зонная структура кристаллического *1T*-TiS<sub>2</sub>, изучена к настоящему времени как

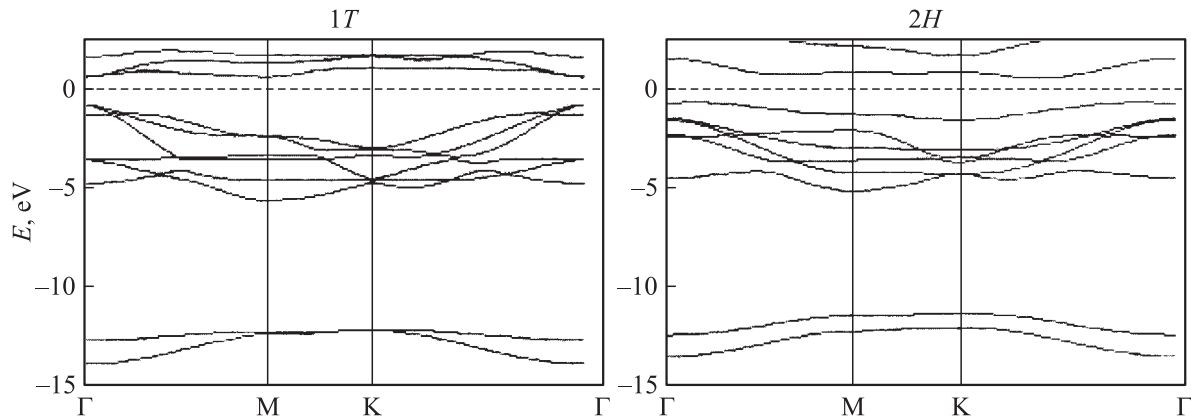


Рис. 3. Энергетические зоны молекулярных слоев фаз 1T- и 2H-TiS<sub>2</sub>.

экспериментальными, так и теоретическими методами в ряде работ (см. обзоры в [3,4,26–28]). В отличие от выводов ранних работ, согласно которым 1T-TiS<sub>2</sub> отнесен к узкощелевым полупроводникам [2], более корректные оценки последних лет показали, что дисульфид титана является полуметаллом — за счет перекрывания зон S-*p*-Ti-*d* в области уровня Ферми (табл. 2, [4,26–28]). Критический анализ имеющихся расчетов TiS<sub>2</sub>, а также данные экспериментов по рентгеноэлектронной спектроскопии и измерениям электросопротивления приводятся в работах [26,27]. С другой стороны, зонный расчет (методом линейных *muffin-tin* орбиталей (LMTO)) изолированного молекулярного монослоя 1T-TiS<sub>2</sub> [4] показал, что он является полупроводником. Переход в металлоподобное состояние достигается для „пластины“, содержащей более 10 молекулярных слоев. Какие-либо сведения об электронной структуре метастабильного 2H-TiS<sub>2</sub> нам неизвестны.

### 3.1. 1T- и 2H-монослой

На рис. 3 представлены энергетические зоны молекулярного слоя 1T-TiS<sub>2</sub>, полученные в рамках метода

**Таблица 2.** Параметры зонной структуры (в эВ) монослоев 1T- и 2H-TiS<sub>2</sub> (наши DFT-TB-расчеты) в сравнении с результатами предыдущих зонных расчетов кристалла 1T-TiS<sub>2</sub>

Ширины зон	Монослой		Кристалл				
	1T*	2H*	1T [4]	[4]	[26]	[27]	[28]
S-3s	1.96	2.22	1.9	—	2.0	2.1	1.4
Щель S-3s–S-3p	6.44	6.38	6.4	—	6.2	6.5	6.7
S-3p (до E <sub>F</sub> )**	4.93	4.70	5.1	5.31	5.3	5.5	5.1
BG***	1.65	1.25	1.0	п/м	п/м	п/м	п/м
(Перекрывание зон)	—	—	—	0.4	0.1	—	—

\* Наши расчеты DFT-TB. \*\* Зонные расчеты методами: NB-LMTO [4], сферических волн (LSW) [26], полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (full-potential LAPW) [27,28], \*\*\* Для полуметаллического (п/м) кристалла TiS<sub>2</sub> приведены величины перекрывания S-3p–Ti-3d-зон в области E<sub>F</sub>.

DFT-TB. Две нижние зоны (от –13.86 до –11.90 эВ) относятся к квазиостовным и составлены в основном вкладами состояний S-3s. Расщепление между связывающими и антисвязывающими s-подобными зонами (в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна Г и М) не превышает 1.96 эВ. В интервале от –5.46 до –0.53 эВ расположены шесть занятых связывающих зон с преимущественными вкладами состояний S-3p. Верхний и нижний края этой полосы соответствуют точкам зоны Бриллюэна М и Г. Выше уровня Ферми (E<sub>F</sub>) локализованы три несвязывающие Ti-3d-зоны симметрии t<sub>2g</sub>, которые образуют дно зоны проводимости. Отметим, что k-дисперсия этих зон очень мала (рис. 3). Монослой 1T-фазы дисульфида титана является полупроводником (с непрямым переходом Г–М), величина E<sub>g</sub> составляет ~ 1.65 эВ.

Зонный спектр монослоя 2H-TiS<sub>2</sub> имеет ряд существенных отличий и во многом подобен зонной структуре других 2H-дисульфидов [29–31]. В частности, в сравнении с 1T-монослоем k-дисперсия зон S-3p оказывается меньше, как и величина запрещенной щели (~ 1.25 эВ).

Сравним энергетические распределения полных и частичных плотностей состояний 1T- и 2H-монослоев (рис. 4). Интенсивный пик А (с максимумом при –12.4 эВ) для 1T-TiS<sub>2</sub> монослоя образован 3s-состояниями серы, пик В (вблизи –3, 41 эВ) — S-3p с заметными вкладами состояний Ti-3d. Нижние пики ПС зоны проводимости С, D составлены в основном состояниями Ti-3d(t<sub>2g</sub>) и Ti-3d(e<sub>g</sub>) с примесью антисвязывающих состояний S-3p и Ti-sp. Данные полосы ПС имеют ряд субструктур. Например, профиль ПС S-3p-подобной полосы (пик В) содержит три максимума (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> и b<sub>3</sub>), которые обнаруживаются также в спектре кристалла [32]. Их относят за счет связывающих S-3p–Ti-4s, 4p; S-3p–Ti-3d и несвязывающих S-3p состояний соответственно. Из полученного распределения ПС для 3H-монослоя можно видеть, что отмеченные пики (А–D) становятся менее интенсивными, причем полосы С и D сливаются в единую антисвязывающую полосу смешанного типа Ti-3d(t<sub>2g</sub> + e<sub>g</sub>)–S-3p.

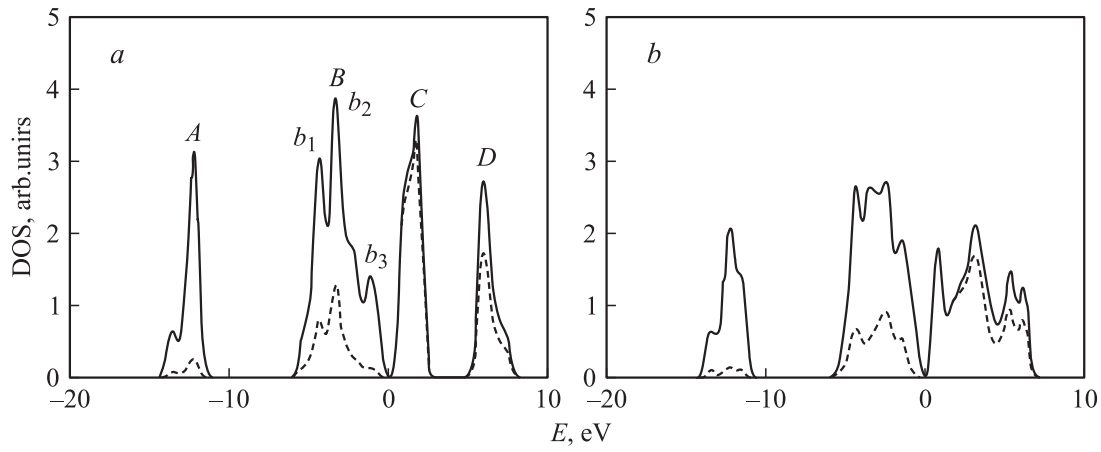


Рис. 4. Полные (сплошные линии) и парциальные (Ti-3d, штриховые линии) плотности состояний монослоев 1T (a) и 2H (b) TiS<sub>2</sub>.

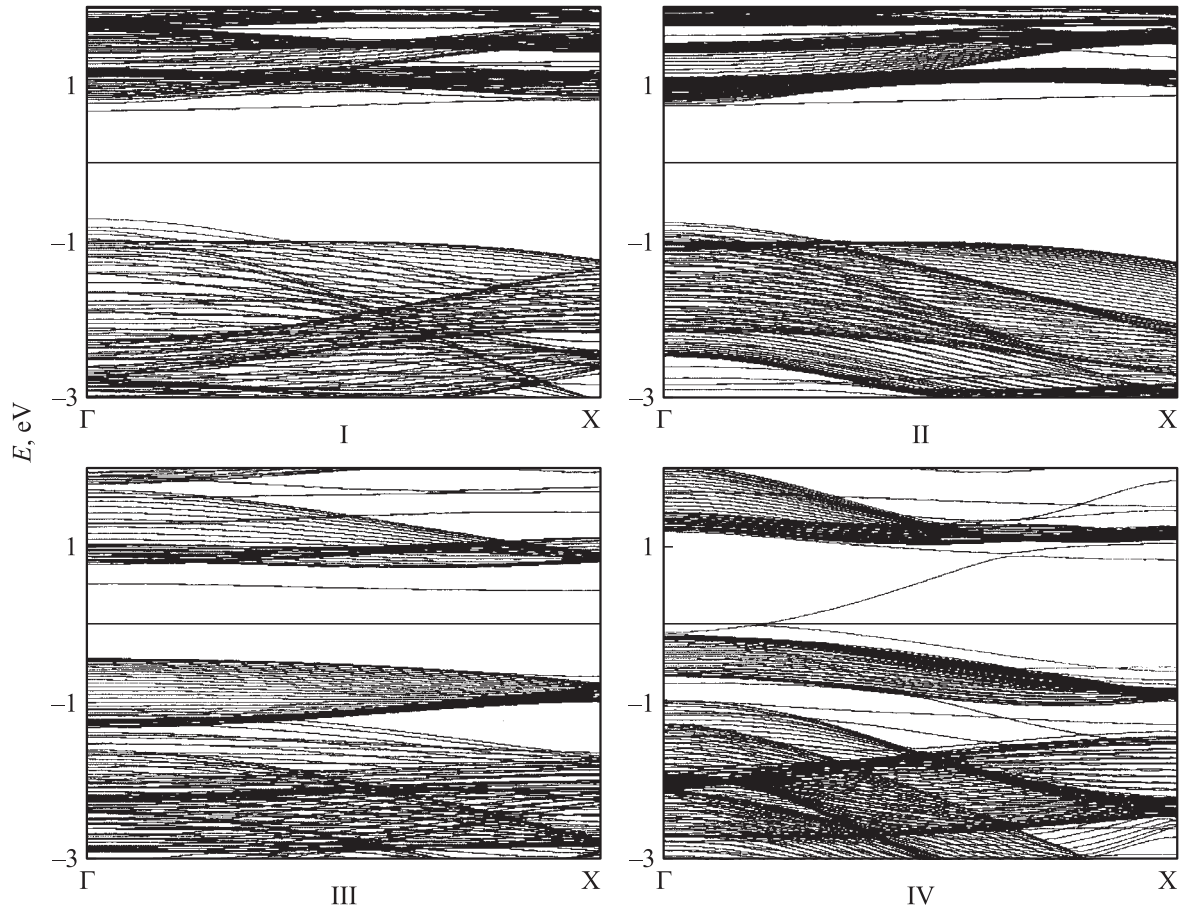


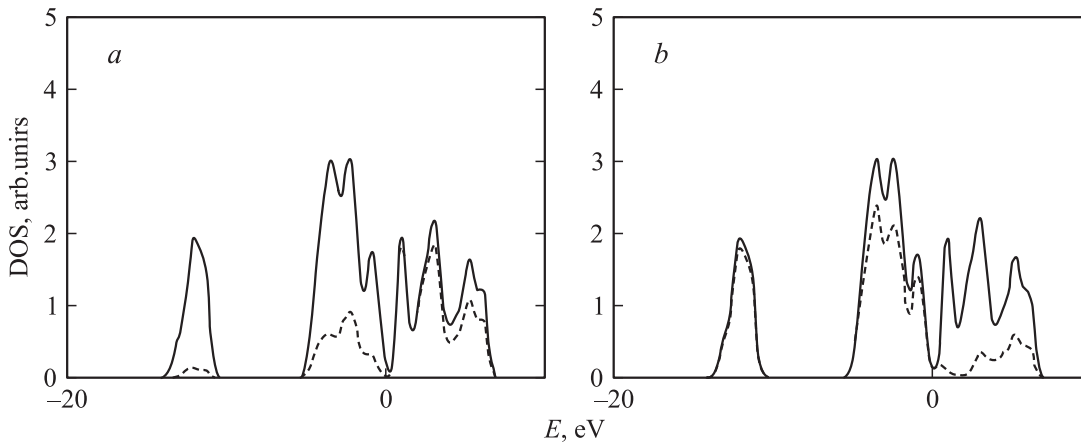
Рис. 5. Энергетические зоны нанолент фаз 1T (типа I, II) и 2H (типа III, IV, см. текст) дисульфида титана.

Дисперсия зон и распределение ПС для монослоя и кристалла 1T-TiS<sub>2</sub> [4,20–22] во многом подобны (см. табл. 2), отражая тот факт, что основные особенности электронных распределений в слоистом TiS<sub>2</sub> определяются сильными ковалентно-ионными „внутри-слоевыми“ взаимодействиями. Тем не менее электронные свойства кристалла и монослоя отличаются: как упоминалось, кристалл TiS<sub>2</sub> является полуметаллом, то-

гда как монослой — полупроводник с зонной щелью около 1.65 эВ. Изменение типа локальной атомной координации (1T ↔ 2H) не меняет полупроводникового характера монослоя, влияя лишь на тип и величину межзонных переходов.

Наконец, наши расчеты показали, что полная энергия 1T-TiS<sub>2</sub>-монослоя (–55.785 эВ/атом) меньше, чем для монослоя 2H (–55.587 эВ/атом), т.е. энергетическая





**Рис. 6.** Полная (сплошная линия) и парциальные (штриховые линии) плотности состояний наноленты  $2H$   $TiS_2$  типа V (см. текст). Приведены парциальные плотности:  $Ti-3d$  (a) и  $S-3p$  состояний (b).

выгодность (в кристалле  $TiS_2$ ) октаэдрической координации металла будет сохраняться также для его изолированного слоя.

### 3.2. $1T$ - и $2H$ -наноленты

Результаты расчетов представлены на рис. 5, 6 и в табл. 1. Строение зон вблизи уровня Ферми для лент I, III и монослоя  $1T-TiS_2$  подобны; ленты остаются полупроводниками. Отметим лишь понижение энергии нижней квазиплоской свободной  $Ti-3d(t_{2g})$ -зоны. Эффект связан с уменьшением расщепления  $e_g-t_{2g}$  состояний атомов титана на срезе наноленты за счет частичного нарушения их ближнего окружения.

С другой стороны, зоны  $2H-TiS_2$ -ленты (IV) пересекают  $E_F$  (рис. 5), отражая возникновение одномерных (1D) металлических состояний, аналогичных обнаруженным для изоструктурных  $2H-MoS_2$ -лент [24]. Анализ состава этих зон (парциальные ПС, рис. 6) свидетельствует, что они образованы в основном  $3d$ -состояниями цепей атомов титана на срезе ленты. Кроме того, определенный вклад вносят  $3p$ -состояния двух параллельных цепей атомов серы, расположенных по краям ленты, отщепляющихся от общей гибридной  $Ti-3d-S-3p$  валентной зоны. Как и в случае монослоев, октаэдрическая конфигурация  $Ti$  оказывается более предпочтительной и  $1T$ -подобные наноленты более устойчивы, чем их  $2H$ -аналоги (табл. 1).

### 3.3. $1T$ - и $2H$ -нанотрубки

В результате минимизации  $E_{tot}$  по процедуре DFT-TB для (20, 0) и (20, 20)  $1T$ - и  $2H-TiS_2$ -НТ найдено, что все трубки являются стабильными, и их оптимизированные структуры сохраняют цилиндрическую геометрию в отличие, например, от нанотрубок  $NiCl_2$  [33]. Диаметры оптимизированных  $1T-TiS_2$ -НТ отличаются от стартовых, получаемых при „свертке“ соответствующих нанолент на  $\sim 0.3-0.6\%$ . Для НТ метастабильного  $2H-TiS_2$

эффекты структурной релаксации гораздо заметнее и достигают  $\sim 4.5-7\%$  (табл. 1).

Представление об относительной стабильности тубулярных наноструктур  $TiS_2$  дают приводимые в табл. 1 величины  $E_{tot}$ . Трубки менее устойчивы, чем соответствующие  $1T$ - или  $2H$ -монослои; в свою очередь нанотрубки с октаэдрической атомной конфигурацией стенок ( $1T$ -подобные) более стабильны, чем „свернутые“ из  $2H$ -монослоя.

Рассмотрим величины энергии деформации ( $E_{st}$ ), которые определены как разница полных энергий (в расчете на атом) между НТ и соответствующей нанолентой:

$$E_{st} = E_{tot}(TiS_2\text{-нанотрубка}) - E_{tot}(TiS_2\text{-нанолента})$$

(табл. 1). Данные величины позволяют судить об относительной роли конкурирующих энергетических эффектов, определяющих предпочтительность формирования 1D планарных (наноленты) или трубчатых наноструктур. Для первых дестабилизирующим фактором являются „оборванные“ связи для краевых атомов. Для нанотрубок этот эффект исключен, однако образование цилиндрических структур требует дополнительных энергетических затрат на деформацию плоского слоя. Интересно, что значения  $E_{st}$  для  $1T$ - и  $2H$ -подобных НТ оказываются существенно различными. Видно (табл. 1), что  $1T-TiS_2$ -наноленты стабильнее, чем НТ, однако величины  $E_{st}$  малы и уменьшаются с ростом диаметра трубок. Можно полагать, что данная тенденция, а также дополнительный вклад в стабилизацию нанотрубок за счет взаимодействий Ван-дер-Ваальса между стенками соседних коаксиальных „молекулярных“ (S-Ti-S) цилиндров приводят к формированию преимущественно многослойных  $TiS_2$ -НТ сравнительно больших диаметров, наблюдаемых экспериментально [11-13]. Несмотря на то что  $E_{st}$  (20, 20)  $2H-TiS_2$ -трубки отрицательна (т.е. ее образование выгодно в сравнении с соответствующей лентой IV, табл. 1), образование  $2H-TiS_2$ -НТ в сравнении с  $1T$ -подобными трубками мало вероятно, поскольку они имеют меньшую стабильность ( $E_{tot}$ ) (см. выше).

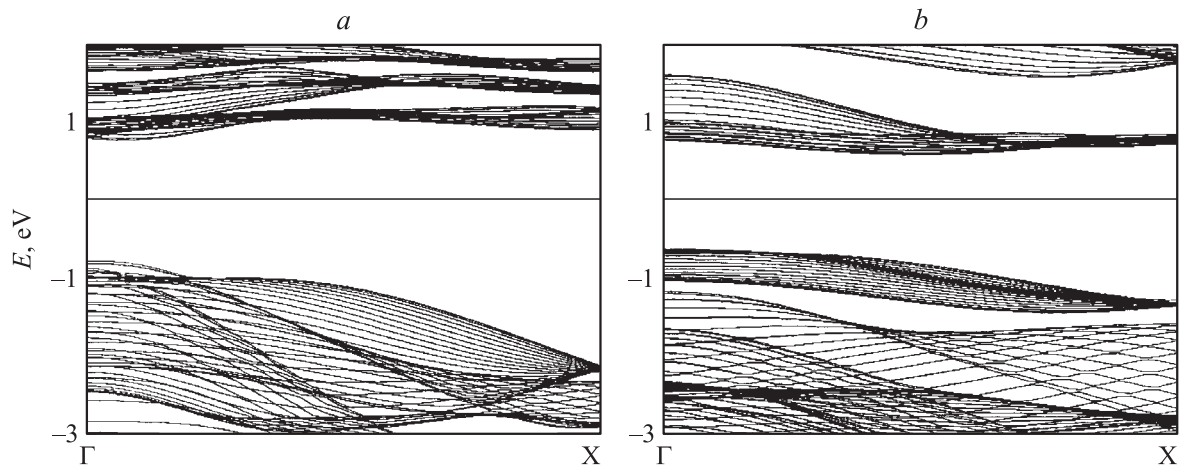


Рис. 7. Энергетические зоны *armchair* (20, 20) нанотрубок на основе фаз 1Т (а) и 2Н (б) дисульфида титана.

Обсудим электронные свойства  $\text{TiS}_2$ -нанотрубок (см. рис. 7 и табл. 1). Видно, что все трубки — полупроводники, причем с ростом размера  $D$  их запрещенная щель возрастает. Тип структуры стенок (1Т или 2Н) и конфигурация трубок (*zigzag* или *armchair*) наиболее заметно влияют на топологию зон, расположенных вблизи  $E_F$ , определяя прямой или непрямой типы переходов (рис. 7). Общей асимптотикой зонной щели (ЗЩ) нанотруб с ростом их диаметров будут являться величины ЗЩ соответствующих 1Т- или 2Н-молекулярных монослоев.

#### 4. Заключение

В настоящей работе предложены атомные модели и проведены зонные DFT-TB-исследования электронного строения и факторов устойчивости квазиодномерных плоских (наноленты) и цилиндрических (нанотрубки) наноструктур в сравнении с двумерной (монослой) и трехмерной (кристалл) формами  $\text{TiS}_2$ . Впервые выполнен теоретический анализ возможности фазовых переходов (1Т ↔ 2Н) в 2D и 1D  $\text{TiS}_2$ -наноструктурах. Показано, что октаэдрический тип атомного окружения (присущий устойчивой 1Т-фазе кристаллического  $\text{TiS}_2$ ) для рассмотренных наноструктур сохраняется. В отличие от кристалла  $\text{TiS}_2$ , все стабильные 2D и 1D наноструктуры являются полупроводниками.

Ближайшей задачей является изучение влияния на электронные свойства  $\text{TiS}_2$ -нанотрубок числа составляющих их молекулярных слоев, а также слоевых дефектов. Одним из интересных направлений дальнейшего развития теории  $\text{TiS}_2$  и нанотрубок других дисульфидов  $d$ -металлов может стать моделирование структуры и электронных свойств неизвестных пока многослойных „композитных“ нанотрубок, сочетающих в своем составе цилиндры различных дисульфидов  $d$ -металлов. Например, нетрудно предположить, что в „композитных“  $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$ -нанотрубках можно реализовать квазиодно-

мерные гетеропереходы полупроводник–металл как вариант известных нанотубулярных материалов на основе углеродных нанотрубок (см. [18,19,34]).

Работа выполнена по Программе поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, грант НШ 829.2003.3 и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32111) и фонда GIF (German–Israel Foundation).

#### Список литературы

- [1] Г.В. Самсонов, И.В. Виницкий. *Тугоплавкие соединения (Справочник)*.
- [2] L.F. Mattheiss. *Phys. Rev. B*, **8**, 3719 (1973).
- [3] D.G. Clerc, R.D. Poshusta, A.C. Hess. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15 735 (1976).
- [4] Z.Y. Wu, F.L. Lemoigno, P. Gressier, G. Ouvrard, P. Moreau, J. Rouxel, C.R. Natoli. *Phys. Rev. B*, **54**, 11 009 (1996).
- [5] A. Zettl. *Adv. Mater.*, **8**, 443 (1996).
- [6] P.M. Ajayan, O.Z. Zhou. *Carbon Nanotubes*, **80**, 391 (2001).
- [7] В.В. Покропивный. *Порошковая металлургия*, № 9/10, 50; *Порошковая металлургия*, № 11/12, 51 (2001).
- [8] R. Tenne. *Chemistry–Europ. J.*, **8**, 5297 (2002).
- [9] А.Л. Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002).
- [10] C.N.R. Rao, M. Nath. *Dalton Transact.*, **1**, 1 (2003).
- [11] J. Chen, S.L. Li, Z.L. Tao, F. Gao. *Chem. Commun.*, **8**, 980 (2003).
- [12] J. Chen, Z.L. Tho, S.L. Li. *Angew. Chemie–Intern. Edit.*, **42**, 2147 (2003).
- [13] J. Chen, S.L. Li, Z.L. Tao, Y. Shen, C.X. Cui. *J. Amer. Chem. Soc.*, **125**, 5284 (2003).
- [14] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, S. Jungnickel, T. Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 146 (2000).
- [15] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, T. Frauenheim. *Sol. St. Commun.*, **115**, 635 (2000).
- [16] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, S. Jungnickel, T. Frauenheim. *Sol. St. Commun.*, **114**, 245 (2000).
- [17] H.I. Starnberg. *Modern Phys. Lett.*, **13**, 455 (2000).
- [18] *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, eds. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku (Oxford, Elsevier, 1999).

- [19] P.J.F. Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge, Cambridge University Press, 1999).
- [20] F. Krumeich, H.J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, R. Nesper. *Z. Anorgan. Allgem. Chem.*, **626**, 2208 (2000).
- [21] H.-J. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gauckler, R. Nesper. *Adv. Mater.*, **12**, 231 (2000).
- [22] M. Niederberger, H.J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Gunther, R. Nesper. *Chem. Mater.*, **12**, 1995 (2000).
- [23] G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassignon, C. Bauvais, P.K. Biswas. *J. Livage. J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 593 (2003).
- [24] M.V. Bollinger, J.V. Lauritsen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, S. Helveg, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 196 803 (2001).
- [25] D. Porezag, Th. Frauenchaim, Th. Kohler, G. Seifert, R. Kascher. *Phys. Rev. B*, **51**, 12947 (1995).
- [26] C.M. Fang, R.A. de Groot, C. Haas. *Phys. Rev. B*, **57**, 4455 (1997).
- [27] S. Sharma, T. Nautiyal, G.S. Singh, S. Auluck, P. Blacha, C. Ambrosch-Draxl. *Phys. Rev. B*, **59**, 14 833 (1999).
- [28] H. Matrinez, Y. Tison, I. Baraille, M. Loudet, D. Gonbeau. *J. Electron Spectr. Related Phenom.*, **125**, 181 (2002).
- [29] A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. *Phys. Rev. B*, **64**, 205 416 (2001).
- [30] K. Kobayashi, J. Yamauchi. *Phys. Rev. B*, **51**, 209 (1995).
- [31] P. Raybaud, H. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1481 (1998).
- [32] Y.S. Kim, J. Li, I. Tanaka, Y. Koyama, H. Adachi. *Mater. Trans. JIM*, **41**, 1088 (2000).
- [33] Y.R. Nacohen, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, S. Gemming, G. Seifert, R. Tenne. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1644 (2003).
- [34] А.Л. Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества* (Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 1999).

Редактор Т.А. Полянская

## Electronic properties of $\text{TiS}_2$ nanostructures: monolayers, nanostripes and nanotubes

V.V. Ivanovskaya, G. Seifert\*, A.L. Ivanovskii

Institute of Solid State Chemistry,  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620219 Ekaterinburg, Russia  
\* Institut für Physikalische Chemie,  
Technische Universität,  
D-01062 Dresden, Deutschland

**Abstract** The atomic models of  $1T$  and  $2H$ -like  $\text{TiS}_2$  quasi-one-dimensional (1D) planar (stripes) and cylindrical (nanotubes) nanostructures have been proposed and the electronic properties and stability conditions have been studied by means of DFT-based tight-binding method in comparison with two-dimensional (2D, molecular monolayers) and crystalline forms of  $\text{TiS}_2$ . The possibility of  $1T \leftrightarrow 2H$  phase transition in  $\text{TiS}_2$  is analyzed for the first time. Our calculations showed that the octahedral coordination of Ti atoms (inherent for the stable crystalline  $\text{TiS}_2$  phase) for 2D, 1D nanostructures is also more favorable. Band structure calculations show that unlike metallic-like 3D  $\text{TiS}_2$  all stable titanium disulfide nanostructures are uniformly semiconducting. The trends in electronic properties of various  $\text{TiS}_2$  nanostructures are discussed.