

Атомные дефекты стенок и электронное строение нанотрубок дисульфида молибдена

© А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский[¶]

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

(Получена 23 января 2006 г. Принята к печати 17 мая 2006 г.)

Зонным методом функционала зарядовой плотности–сильной связи впервые изучено влияние различных типов атомных дефектов стенок нанотрубок MoS₂ на их структурные и электронные свойства. Обнаружено, что возникновение в стенках MoS₂ трубок атомных дефектов может обусловить переходы полупроводник–металл.

PACS: 61.46.+w, 73.22.-f, 73.63.Fg, 81.07.De

1. Введение

Важнейшими функциональными элементами дизайна различных устройств современной нанoeлектроники являются квазиодномерные полупроводники, в качестве которых предлагаются [1,2] протяженные наноструктуры цилиндрической морфологии — нанотрубки (НТ).

Известны несколько групп полупроводниковых нанотрубок, в число которых помимо ряда углеродных входят трубки BN, B_xC_yN_z, C_xN_y, SiC, GaN, AlN, некоторых оксидов, галогенидов, а также и дихалькогенидов переходных металлов MX₂ (M = d-металлы, X = S, Se, Te) (обзоры [1,3–6]). В свою очередь MX₂-НТ привлекают внимание как потенциальные материалы фотоэлементов, литиевых источников тока, аккумуляторов водорода (см. [4–6]).

За последние годы существенные успехи достигнуты в синтезе MX₂-трубок [5,6]. Весьма плодотворными оказались компьютерные модели [7–13], позволившие установить закономерности изменения параметров зонной структуры в зависимости от состава, атомной структуры и геометрических параметров MX₂-нанотрубок.

Важно подчеркнуть, что потенциал MX₂-трубок как перспективных наноматериалов, помимо прочего, будет определяться стабильностью их структуры и свойств по отношению к различным внешним воздействиям. В частности, критические изменения электронных характеристик MX₂-НТ могут наступить при образовании в стенках трубок атомных дефектов. Такие дефекты часто возникают уже на стадии синтеза этих наноструктур; например, образование дефектов стенок и изменение морфологии открытых концов MX₂-трубок наблюдали в циклических процессах адсорбции–десорбции водорода или при интеркаляции инородных атомов или ионов (например, лития).

Проблема влияния атомных дефектов на свойства дихалькогенидных нанотрубок, по сведениям авторов, до настоящего времени не исследовалась. При анализе электронных свойств нанотрубки дисульфидов металлов (MoS₂ [7–9], WS₂ [10], TiS₂ [11,12], ZrS₂ [13]) их атомные

модели представляли собой бесшовные цилиндры, которые конструировали „сверткой“ идеальных (бездефектных) монослоев соответствующих кристаллических фаз.

В настоящей работе предложены модели атомных дефектов нанотрубок MoS₂ и с использованием зонного метода функционала зарядовой плотности–сильной связи (DF–TB) изучено их влияние на их электронно-энергетические и зарядовые параметры этой системы.

2. Структурные модели и метод расчета

Структура кристаллической 2H фазы MoS₂ (пространственная группа C6/mmc) образована трехатомными (S–Mo–S) молекулярными слоями, включающими гексагональную атомную сетку Mo, заключенную между плоскими сетками атомов серы; каждый монослой состоит из сопряженных тригональных призм [MoS₆]. В слое атомы серы расположены друг над другом вдоль оси z. Элементарная ячейка включает две формульные единицы (Z = 2), параметры ячейки: a = 0.316, c = 1.232 нм, позиции атомов: 2Mo — (0, 0, 0), (0, 0, 1/2); 4S — (1/3, 1/3, ±z), (–1/3, –1/3, 1/2 ± z) [14]. Внутри слоев атомы связаны за счет сильных ковалентно-ионных взаимодействий, между отдельными монослоями существуют слабые (типа Ван-дер-Ваальса) связи [5–8].

Моделирование возможных типов атомных дефектов стенок проведено на примере *armchair* (14, 14) MoS₂-НТ; принцип конструирования дисульфидных НТ и их номенклатура описаны в [7]. Трубка (диаметром 2.474 нм) состоит из трех коаксиальных атомных цилиндров; из них внешний и внутренний состоят из атомов серы, центральный — из атомов молибдена (рис. 1). Для расчетов использовали 588-атомную ячейку (Mo₁₉₆S₃₉₂), размеры которой позволяют построить модели указанных далее атомных дефектов.

Мы рассмотрели восемь типов (I–VIII, рис. 1) атомных дефектов, которые можно объединить в три группы. Первую составляют простейшие (единичные) дефекты: вакансии Mo (I) и вакансии серы во внутреннем (II) или внешнем (III, на рисунке не показано) атомных

[¶] E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

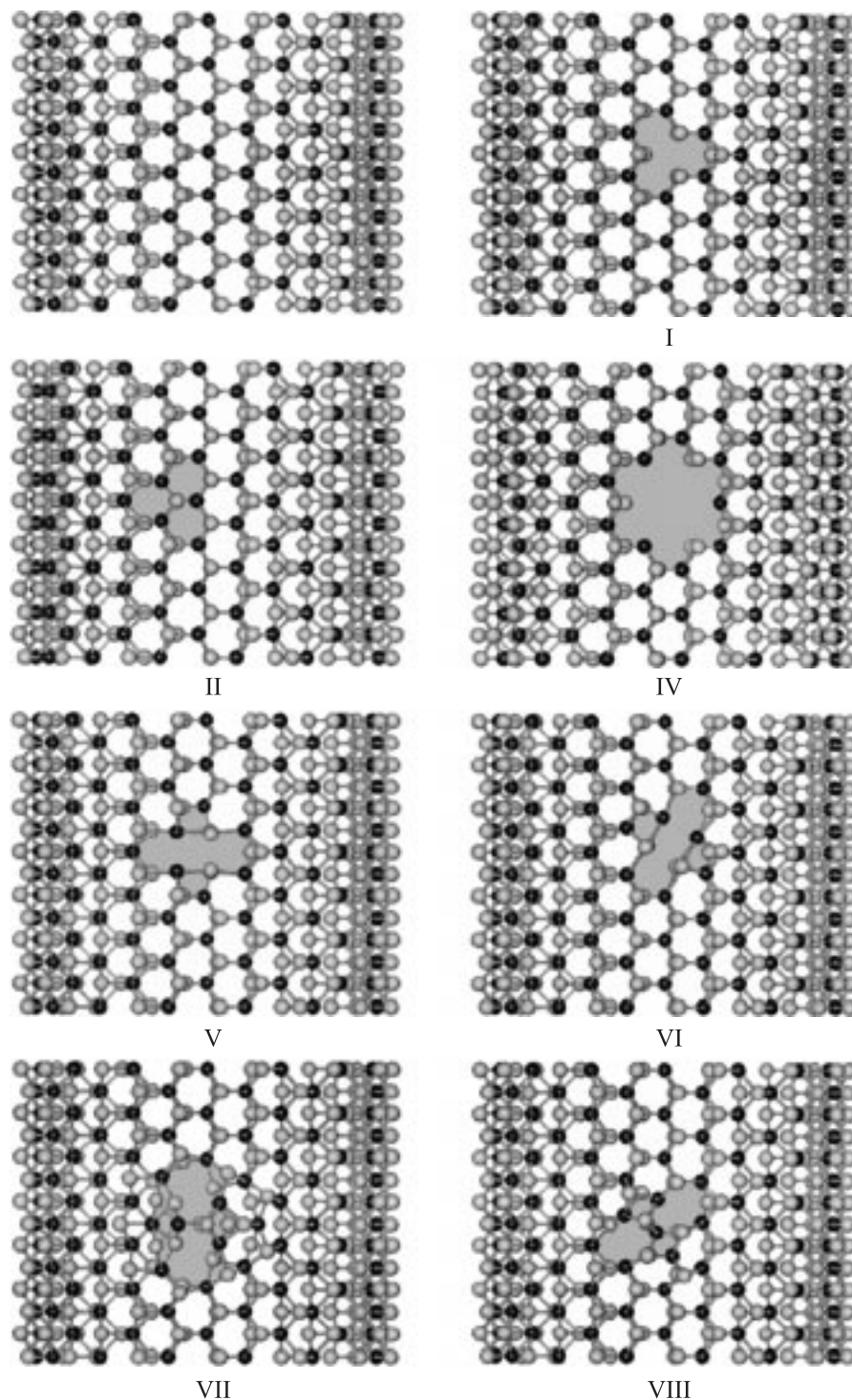


Рис. 1. Фрагменты структур оптимизированных MoS_2 -нанотрубок: идеальной (вверху) и содержащих различные типы атомных дефектов. Типы дефектов: единичные атомные вакансии Mo (I), серы (II — для позиции вакансии S на внешней стенке НТ), „пора“ стенки (IV), „тривакансии“ $\{\text{MoS}_2\}$ (V, VI) — с образованием 10-атомного (V) или двух 4-атомных циклов (VI), дополнительные атомные группировки $\{\text{MoS}_2\}$ с внешней стороны трубки (VII, VIII) с образованием двух 8-атомных (VII) или двух 4-атомных циклов (VIII).

цилиндрах. В присутствии этих дефектов стехиометрия исходной MoS_2 -трубки ($S/\text{Mo} = 2$) нарушена.

Вторая группа более сложных дефектов включает „пору“ стенки трубки, образуемую удалением атом-

ной группировки $\{\text{Mo}_3\text{S}_6\}$ (IV), или наличие в стенке „тривакансий“ $\{\text{MoS}_2\}$ различных конфигураций — модели V и VI соответственно. Для дефектов (I–IV) атомная структура стенки (тригонально-призматический

Составы ячеек, величины запрещенной щели (ЗЩ) и полные энергии (E_{tot}) оптимизированных структур *armchair* MoS₂-нанотрубки с различными типами (I–VIII) атомных дефектов стенок. Расчеты методом DF–ТВ

Тип дефекта*	Состав ячейки	ЗЩ, эВ	$-E_{\text{tot}}$, эВ/атом
Идеальная	Mo ₁₉₆ S ₃₉₂	2.04	2.1485
I	Mo ₁₉₅ S ₃₉₂	0.00	2.1497
II	Mo ₁₉₆ S ₃₉₁	1.12	2.1477
III	Mo ₁₉₆ S ₃₉₁	1.05	2.1479
IV	Mo ₁₉₃ S ₃₈₆	0.08	2.1481
V	Mo ₁₉₅ S ₃₉₀	0.16	2.1481
VI	Mo ₁₉₅ S ₃₉₀	0.16	2.1483
VII	Mo ₁₉₇ S ₃₉₄	0.00	2.1475
VIII	Mo ₁₉₇ S ₃₉₄	0.51	2.1471

Примечание. * См. текст.

тип атомной координации Mo, присущий 2H политутипу MoS₂) сохраняется. Наоборот, для дефектов (V, VI) происходит локальная перестройка геометрии стенки трубки с образованием 10-атомного или двух 4-атомных циклов. Наличие дефектов (IV–VI) формальную стехиометрию трубки не меняет: S/Mo = 2.

Наконец, третью группу дефектов, которую можно условно назвать „сверхстехиометрическими“ (модели VII, VIII), составляют дополнительные атомные группировки {MoS₂}, введенные в стенку трубки с образованием двух 8-атомных (VII) или двух 4-атомных циклов (VIII). Составы ячеек дефектных трубок (I–VIII) приведены в таблице.

Расчеты всех упомянутых MoS₂-НТ выполнены самосогласованным зонным методом функционала электронной плотности в схеме сильной связи DF–ТВ [15]. На первом этапе проведена оптимизация геометрии трубок по условию достижения минимума их полной энергии, затем рассчитаны их полные и парциальные плотности электронных состояний (ПС), полные энергии (E_{tot}), а также эффективные атомные заряды (Q , по схеме Малликена).

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены плотности электронных состояний идеальной MoS₂-НТ. Видно, что ее валентный спектр составлен двумя основными полосами, нижняя из которых, расположенная в интервале от -8.3 до -3.0 эВ ниже энергии Ферми ($E_F = 0$ эВ), образована в основном 3*p*-состояниями серы, тогда как в верхней занятой полосе (в области от -2.2 до -0.9 эВ) доминируют Mo4*d*-состояния. Важно подчеркнуть, что в указанных полосах присутствуют заметные вклады Mo4*d*- и S3*p*-состояний соответственно, что приводит к гибридным взаимодействиям Mo4*d*–S3*p*-типа и обеспечивает ковалентную составляющую Mo–S-связей в трубке. Кроме того, поляризация электронной плотности (в направлении Mo → S) ответствен-

на за ионную компоненту межатомных связей. Наши оценки (в рамках схемы Малликена) свидетельствуют, что для MoS₂-НТ перенос заряда с атомов молибдена ($Q^{\text{Mo}} = +0.83e$) на каждый атом серы составляет в среднем около $0.41e$ /атом. Кроме того, расчеты выявили, что различия в зарядовых состояниях атомов серы, образующих внешнюю ($Q^{\text{S}} = -0.47e$) и внутреннюю ($Q^{\text{S}} = -0.36e$) атомные стенки MoS₂-трубки, составляют около $0.1e$.

Нижний край зоны проводимости MoS₂-НТ включает в основном антисвязывающие Mo4*d*-состояния. Нанотрубка является полупроводником с величиной ЗЩ ~ 2 эВ, что хорошо согласуется с результатами предшествующих расчетов идеальных нанотрубок дисульфида молибдена [7].

Рассмотрим влияние упомянутых групп дефектов на энергетические, электронные и зарядовые характеристики MoS₂-НТ.

Во-первых, подчеркнем, что в результате процедуры структурной релаксации (по условию достижения минимума энергии систем) найдено, что все дефектные трубки являются стабильными и их оптимизированные структуры, представленные на рис. 1, сохраняют цилиндрическую геометрию. Кроме того, из приводимых в таблице данных видно, что изменение полной энергии (E_{tot}) MoS₂-НТ при введении разнородных дефектов весьма мало: максимальное различие ΔE_{tot} не превышает ~ 0.003 эВ/атом. Отмеченные результаты свидетельствуют, что присутствие дефектов стенок для трубок дисульфида молибдена вполне вероятно.

Наиболее заметное влияние атомные дефекты стенок оказывают на проводящие характеристики MoS₂-НТ. Механизмы перестройки электронного спектра MoS₂-НТ под действием различных дефектов наиболее наглядны для простейших из них — изолированных атомных вакансий (модели I–III).

Как следует из приводимых в таблице данных, наличие вакансии серы не меняет полупроводниковый характер спектра трубки, однако приводит к уменьшению запрещенной щели почти в 2 раза: с 2.0 эВ (для „идеальной“ трубки) до ~ 1.1 эВ. Эффект является результатом частичной реорганизации валентных состояний атомов молибдена, расположенных вблизи вакансии серы. Как видно на рис. 2, при „разрыве“ некоторых Mo–S-связей часть антисвязывающих 4*d*-состояний атомов молибдена понижает свою энергию и образует новую подполосу незанятых состояний, расположенную в верхней области запрещенной щели. Эти состояния по принятой терминологии [16] можно описать как „вакансионные“ состояния. Отметим, что величина ЗЩ дефектной MoS₂-НТ мало зависит от расположения вакансии серы — на внешней или внутренней атомных стенках трубки.

Гораздо более существенное влияние на электрофизические свойства MoS₂-НТ оказывают катионные вакансии. Расчеты показали, что наличие вакансии Mo приводит к переходу MoS₂-НТ из полупроводникового

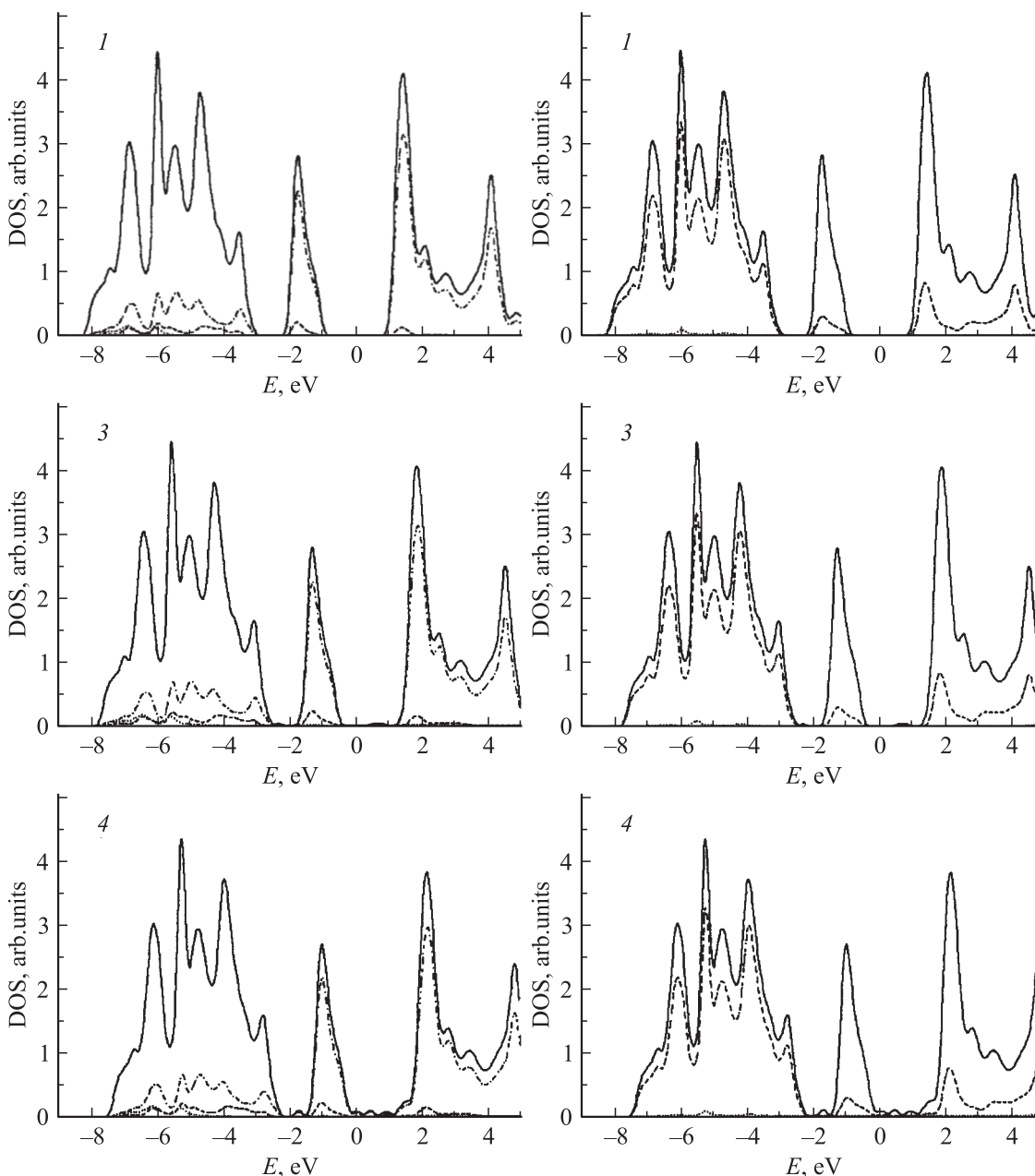


Рис. 2. Полные (сплошные линии) и парциальные плотности состояний: для Mo (точки) s -, (штрихи) p -, (штрихпунктир) d -состояний (слева) и серы (точки) $S3s$ -, (штрихи) $S3p$ -состояния (справа) для идеальной (1) и содержащей единичную атомную вакансию серы (3) и „пору“ стенки (4) нанотрубок дисульфида молибдена. Энергия Ферми ($E_F = 0.0$ эВ) в центре запрещенной щели. Расчеты методом DF+TB.

в металлоподобное состояние — за счет образования в области запрещенной щели частично заполненной „вакансионной“ подполосы, включающей в основном $3p$ -состояния атомов серы, координирующих вакансию Mo.

Более сложная картина перестройки электронных состояний возникает для дефектов, имитирующих „поры“ стенки (модели IV–VI). В этом случае удаление группы атомов $\{Mo_3S_6\}$ определяет энергетические перестройки как $Mo4d$, так и $S3p$ -состояний атомов, окружающих

„пору“. Например, для модели IV („пора“ стенки, образуемая удалением атомной группировки $\{Mo_3S_6\}$ — без нарушения тригонально-призматической координации Mo) в области запрещенной щели возникают две „вакансионные“ подполосы (рис. 2), примыкающие к верхнему краю валентной и нижнему краю полосы проводимости. Их образование можно интерпретировать как одновременную перестройку внешних $Mo4d$ -, $S3p$ -состояний, описанных выше для единичных вакансий S и Mo соответственно. Подобные эффекты

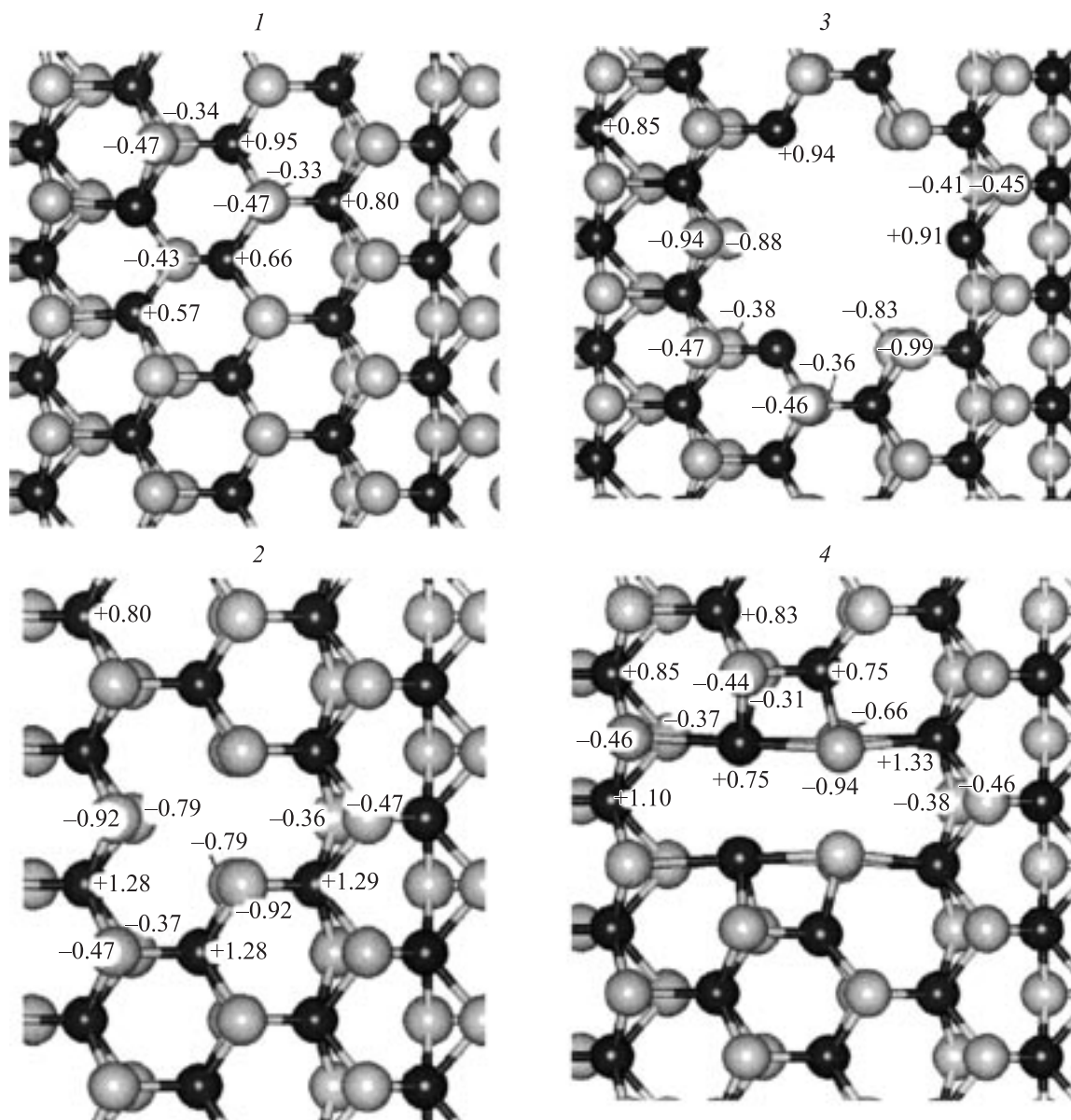


Рис. 3. Эффективные заряды (Q, e) атомов для MoS₂-нанотрубок вблизи дефектов: вакансии серы (1), молибдена (2), „поры“ стенки (3) и „тривакансии“ {MoS₂} с образованием 10-атомного цикла.

перестройки состояний вблизи уровня Ферми имеют место и для MoS₂-НТ с дефектами типа V и VI; при этом дополнительным фактором становится локальная структурная перестройка стенки вблизи „поры“ — с образованием упоминавшихся 10-атомного или двух 4-атомных циклов (рис. 1). В целом запрещенная щель MoS₂-НТ с „порами“ стенок резко (на порядок — в сравнении с идеальной трубкой) уменьшается, причем величина ЗЩ зависит от атомной конфигурации дефектов типа (IV–VI).

Последний вывод справедлив и для рассмотренных нами „сверхстехиометрических“ дефектов (модели VII, VIII), причем в их присутствии трубка может как сохранять полупроводниковое, так и переходить в металлоподобное состояние (см. таблицу).

Наряду с распределением электронных состояний наличие дефектов стенок существенно влияет на эффективные атомные заряды MoS₂-НТ. В качестве примера на рис. 3 приведены значения зарядов атомов молибдена и серы ($Q^{\text{Mo,S}}$) вблизи некоторых из рассмотренных нами дефектов. Получено, что введение изолированных вакансий S или Mo приводит к заметному уменьшению Q^{Mo} или росту Q^{S} вблизи точечного дефекта — как результат перераспределения зарядовой плотности при изменении локальной координации соответствующих атомов (в сравнении с их окружением в идеальной MoS₂-НТ). Этот эффект становится особенно наглядным в случае более сложных атомных дефектов, когда для атомов Mo и S, расположенных по краям „пор“ стенки, величины Q становятся сравнимыми (рис. 3).

Важно отметить, что указанные перераспределения электронной плотности происходят в непосредственной близости к дефектам и затрагивают в основном окружающие их атомы, тогда как для более удаленных атомов их эффективные заряды практически совпадают с таковыми для идеальной MoS_2 -НТ. Следовательно, можно полагать, что возмущения электронной плотности электронных состояний трубки, вносимые обсуждаемыми типами атомных дефектов, носят локализованный характер, и такие дефекты можно рассматривать как квантовые точки MoS_2 -НТ.

4. Заключение

Предложены возможные типы атомных дефектов стенок и проведены зонные DF–ТВ исследования их влияния на параметры энергетического, электронного строения и зарядовых состояний MoS_2 -нанотрубок. Установлено, что дефекты могут привести как к существенному уменьшению ширины запрещенной щели MoS_2 -трубки, так и обусловить ее переход из полупроводникового в металлическое состояние. Эффект связан с перестройкой электронных состояний ближайших к дефектам атомов и появлением в запрещенной щели MoS_2 -трубки новых „вакансионных“ состояний. Обнаружены изменения зарядовых состояний атомов, окружающих дефекты. Можно предположить, что при упорядоченном расположении атомных дефектов (как квантовых точек) в стенках MoS_2 -нанотрубки будут интересны в качестве квазиодномерных систем с нестандартными квантовыми свойствами, что может стать важным при определении перспективных областей применений этих наноматериалов [17].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-03-32111.

Авторы благодарят Prof. G Seifert (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Dresden, Germany) за возможность проведения расчетов по программе DF–ТВ.

Список литературы

- [1] M. Law, J. Goldberger, P. Yang. *Ann. Rev. Mater. Res.*, **34**, 83 (2004).
- [2] T. Durkop, B.M. Kim, M.S. Fuhrer. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R553 (2004).
- [3] P.J.F. Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge, Cambridge University Press, 1999).
- [4] R. Tenne. *Chem.–Eur. J.*, **8**, 5297 (2002).
- [5] А.Л. Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002).
- [6] R. Tenne, C.N.R. Rao. *Phil. Trans., Royal Soc. (London)*, **A362**, 2099 (2004).
- [7] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, S. Jungnickel, T. Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 146 (2000).
- [8] G. Seifert, T. Kohler, R. Tenne. *J. Phys. Chem.*, **B106**, 2497 (2002).
- [9] C. Reza-San German, P. Santiago, J.A. Ascencio, U. Pal, M. Perez-Alvarez, L. Rendon, D. Mendoza. *J. Phys. Chem.*, **B109**, 17 488 (2005).
- [10] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, S. Jungnickel, T. Frauenheim. *Sol. St. Commun.*, **114**, 245 (2000).
- [11] V.V. Ivanovskaya, G. Seifert. *Sol. St. Commun.*, **130**, 175 (2004).
- [12] В.В. Ивановская, Г. Зайферт, А.Л. Ивановский. *ФТП*, **39**, 1093 (2005).
- [13] V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, N.I. Medvedeva, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. *Internet Electron. J. Molecular Desing*, **2**, 499 (2003).
- [14] Г.В. Самсонов, И.В. Виницкий. *Тугоплавкие соединения* (Справочник) (М., Металлургия, 1976).
- [15] D. Porezag, Th. Frauenchaim, Th. Kohler, G. Seifert, R. Kascher. *Phys. Rev. B*, **51**, 12 947 (1995).
- [16] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii, V.P. Zhukov. *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides* (Cambridge University Press, Second Edition, 2005).
- [17] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne. *J. Mater. Chem.*, **15**, 1782 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Atomic defects of the walls and electronic structure of molybdenum disulfide nanotubes

A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii

Institute of Solid State Chemistry,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620219 Ekaterinburg, Russia

Abstract The models of some possible atomic defects of the MoS_2 nanotube walls have been proposed and their influence on the electronic properties has been studied by means of DFT-based tight-binding method (DF–TB). Our calculations showed that the appearance of atomic defects in the tube walls can lead to semiconductor-metal transitions for the MoS_2 tubes investigated.