

УДК 517, 519.6

ЗОННАЯ СТРУКТУРА АКСИАЛЬНО-ДЕФОРМИРОВАННОГО В НАПРАВЛЕНИИ (100) МОНОСЛОЯ ДИСУЛЬФИДА РЕНИЯ

Козич А.В.^{1,2}, Баглов А.В.^{1,3}, Хорошко Л.С.^{1,3}, Мигас Д.Б.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь, aliaksandrakozich@yandex.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Российская Федерация

³Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Аннотация: путем численного квантово-механического моделирования методами из первых принципов исследована зонная структура монослоя дисульфида рения в условиях его аксиального деформирования растяжением в направлении (100). Установлено, в области исследованных деформаций (до 5% с шагом 0,5%) сохраняется кристаллическая структура с пространственной группой $P\bar{1}$ с небольшим компенсирующим растяжение изменением углов и длин межатомных связей. Показано, что в области исследованных деформаций материал сохраняет полупроводниковые свойства с равномерным уменьшением ширины запрещенной зоны на 0,32 эВ. Ожидается, что дальнейшая деформация будет приводить к переходу в непрямозонный полупроводник с уменьшением ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: электронная структура, дисперсия зоны, энергетическая щель, стрейнэлектроника, дисульфиды, рений, теория функционала плотности, моделирование.

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента получения графена двумерные материалы привлекают к себе внимание большого количества исследователей из различных областей науки и техники. Среди двумерных материалов особое место занимают дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ), преимущественно молибдена и вольфрама, благодаря уникальному сочетанию слоистой структуры и электронных свойств, что делает их перспективными для различных приложений: от катализаторов и газовых сенсоров до транзисторов субнанометровой «пост-кремниевой» электроники [1–3]. Перспективным для микро- и наноэлектроники является также дисульфид рения, ультратонкие пленки которого были использованы в конструкциях высокочувствительного детектора поляризованного света, полевого и фототранзисторов [4–6]. В контексте становления и развития стрейнэлектроники – нового направления в физике конденсированного состояния, основанного на использовании методов деформационной инженерии для наблюдения физических эффектов и реализации нового поколения устройств информационных, сенсорных и энергосберегающих технологий, исследование аксиально деформированных монослоев дисульфида рения представляется особенно актуальной научно-практической задачей [7]. Целью данной работы является исследование зонной структуры аксиально деформированного в направлении (100) монослоя дисульфида рения с использованием численного квантово-механического моделирования методом из первых принципов.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Численное моделирование проводили в рамках теории функционала плотности, теории псевдопотенциала и базиса численных атомно-центрированных орбиталей, реализованных в пакете OpenMX [8–10]. Исходную элементарную ячейку строили по данным, ранее нами опубликованным в работе [11]. Деформирование монослоя реализовали растяжением ячейки вдоль направления (100) на величину до 5% с шагом 0,5% с одновременным сжатием вдоль направления (010). Значение коэффициента Пуассона для ReS_2 выбирали равным 0,19, что близко к значению для MoS_2 и WS_2 [11]. Для деформированной ячейки проводили структурную оптимизацию (релаксацию) позиций ионов до тех пор, пока любая компонента сил, действующих на них, не становилась менее 0,01 эВ/Å. Критерий сходимости расчета самосогласованного поля составлял 10^{-6} эВ/ион и 10^{-9} эВ/ион для структурной релаксации и несамосогласованных (зонных) расчетов соответственно. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Γ -центрированной регулярной сетке k-точек размером $4 \times 4 \times 1$. Сетку для численного интегрирования выбирали такой, чтобы среднее значение энергии обрезания было близким к 2900 эВ. Псевдопотенциалы включали в качестве валентных: 5s-, 5p-, 5d- и 6s-электроны для рения, а также 3s- и 3p-электроны для серы. Базисный набор строили в виде линейной комбинации псевдоатомных орбиталей с использованием двух оптимизированных базисных функций для каждого валентного электрона с одной дополнительной оптимизированной базисной функцией в качестве

поляризационной для более аккуратного учета химической связи в кристалле и корректного воспроизведения дисперсии энергетических зон. Численное моделирование проводили в рамках приближения локальной плотности (ГЛП) и обменно-корреляционного функционала Ceperley-Alder предложенного в работе [12]. Выбор данных параметров обусловлен возможностью достаточно корректного описания структурных свойств ReS_2 [13].

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид монослоя дисульфида рения до и после деформации показан на рис. 1. Стрелками обозначены направления изменения параметров решетки, при этом углы сохраняются. Как можно заметить характерная искаженная структура, присущая исходному материалу также наблюдается для деформированной ячейки при небольшом изменении длин межатомных связей. Отметим, что для ReS_2 не известны величины деформации, приводящей к необратимому разрушению структуры, однако известно, что для WS_2 эта величина превосходит 15%, что заметно больше максимальной величины 5% используемой в данной работе [2]. Симметрия данной структуры сохраняется во всем диапазоне исследованных деформаций, что подтверждается анализом процесса структурной релаксации в режиме подавленной симметрии. Это позволяет с достаточной точностью считать, что при растяжении монослоя ReS_2 в направлении (100) до 5% не происходит политипных преобразований атомарной укладки. Деформации ожидаемо приводят к увеличению полной энергии системы, и для максимально деформированного случая прирост энергии составляет 0,62 эВ по сравнению с недеформированным.

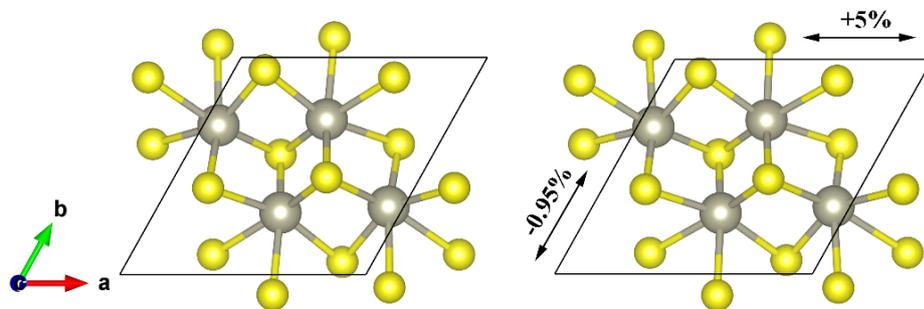


Рисунок 1. Структура монослоя дисульфида рения без деформации (слева) и аксиально-деформированного (растяжение) в направлении (100) на 5% (справа). Вид сверху

Характерная энергетическая структура исходного и аксиально-деформированных монослоев ReS_2 представлена на рис. 2.

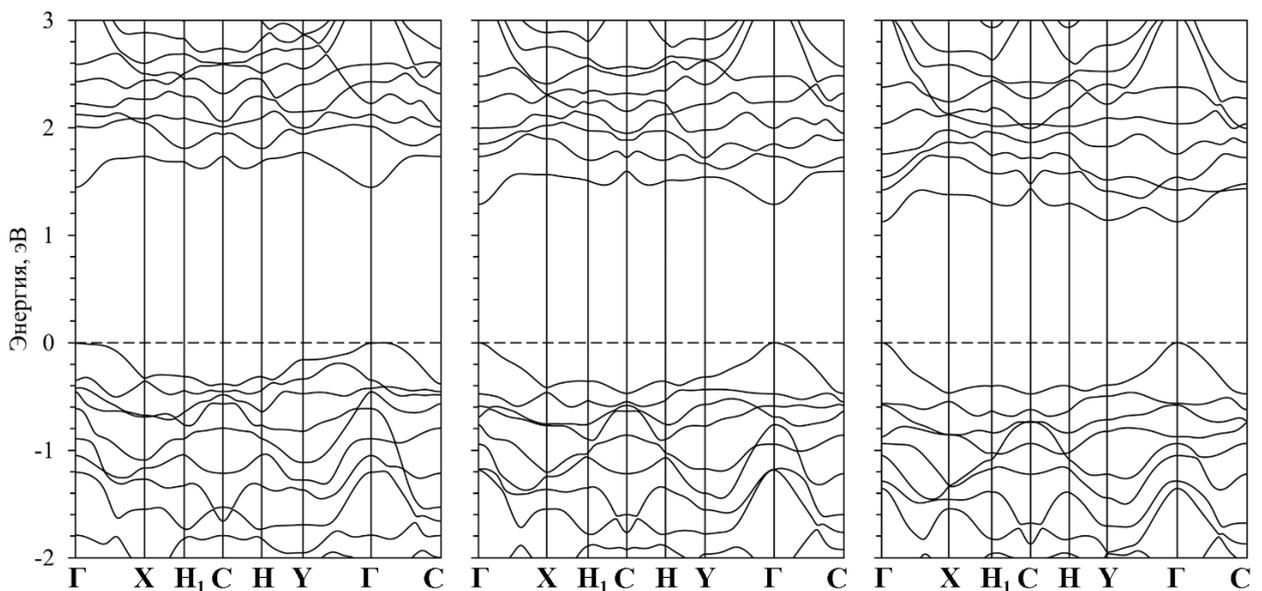


Рисунок 2. Зонная структура аксиально-деформированного в направлении (100) монослоя дисульфида рения при различных значениях растяжения: 0,0% (слева); 2,5% (в центре); 5% (справа)

Во всех случаях материал представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,446 и 1,126 эВ для недеформированного и максимально деформированного случаев соответственно. Выраженный прямозонный характер для недеформированного варианта с переходом в точке Г сменяется квазипрямозонным для максимально деформированного случая. Деформация монослоя ReS₂ приводит уширению валентных зон, а верхняя из них отщепляется от остальных небольшим зазором (до 14 мэВ). Зона проводимости претерпевает более выраженные изменения с ростом величины деформации: увеличивается число долин и изменяется дисперсия низколежащих зон вдоль точек симметрии, особенно сильно в окрестностях точки Y. Монотонный характер на участке Y–Г изменяется таким образом, что при величине деформации 5 % формируется две долины около точек Y и Г, что может быть востребовано в волитронике (англ. «valleytronics»). При последующем растяжении следует ожидать дальнейшего сужения энергетической щели и изменение первого прямого перехода с прямого на непрямой. Зависимость ширины запрещенной зоны от величины деформации продемонстрирована на рис. 3, а значения представлены в табл. 1.

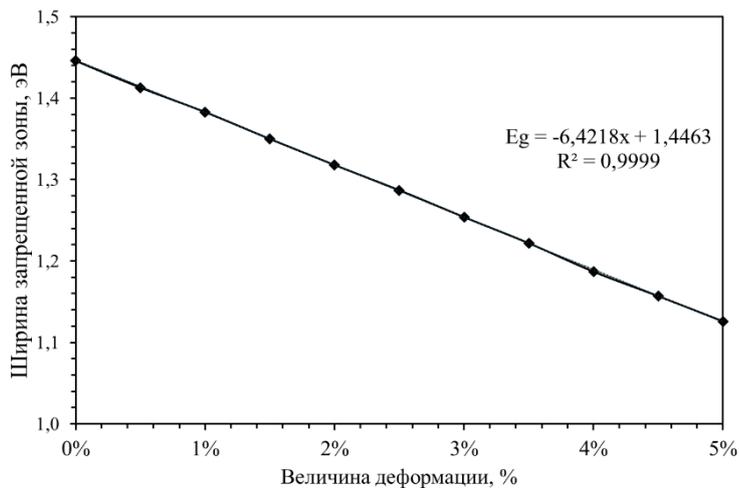


Рисунок 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от величины деформации аксиально-деформированного в направлении (100) монослоя дисульфида рения

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны монослоя ReS₂ при различных величинах деформации

Величина деформации, %	Ширина запрещенной зоны, эВ
0,0	1,446
0,5	1,413
1,0	1,383
1,5	1,350
2,0	1,318
2,5	1,287
3,0	1,254
3,5	1,222
4,0	1,187
4,5	1,157
5,0	1,126

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зонная структура аксиально-деформированного на величину до 5% с шагом 0,5% вдоль направления (100) монослоя дисульфида рения путем численного квантово-механического моделирования методами из первых принципов. Установлено, что симметрия материала сохраняется во всей исследованной области деформаций, также сохраняется полупроводниковый характер материала. С ростом величины деформации наблюдается линейное уменьшение ширины запрещенной зоны с 1,446 до 1,126 эВ. Также наблюдается выраженное смещение положения зоны проводимости в точке Y, приводящее к квазипрямозонному характеру материала в случае максимальной степени деформации. Полученные результаты представляют интерес для стрейнтронных и наноэлектронных приложений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

А. Баглов И Л. Хорошко выражают благодарность ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» за частичную поддержку исследований в рамках задания 2.14.3.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets / M.A. Lukowski [et al.] // J. American Chem. Soc. 2013. Vol. 135, No 28. P. 10274–10277.
- [2] Atomically thin WS₂ nanosheets based gas sensor / D.J. Late [et al.] // Sensor Letters. 2016. Vol. 14, No 12. P. 1249–1254.
- [3] Vertical MoS₂ transistors with sub-1-nm gate lengths / F. Wu [et al.] // Nature. 2022. Vol. 603, No 7900. P. 259–264.
- [4] Highly sensitive detection of polarized light using anisotropic 2D ReS₂ / F. Liu [et al.] // Advanced Functional Materials. 2016. Vol. 26, No 8. P. 1169–1177.
- [5] High responsivity phototransistors based on few-layer ReS₂ for weak signal detection / E. Liu [et al.] // Advanced Functional Materials. 2016. Vol. 26. P. 1938–1944.
- [6] Field effect transistors with current saturation and voltage gain in ultrathin ReS₂ / C.M. Corbet [et al.] // ACS nano. 2015. Vol. 9. P. 363–370.
- [7] Straintronics: a new trend in micro-and nanoelectronics and materials science / A.A. Bukharaev [et al.] // Physics-Uspekhi. 2018. Vol. 61. P. 1175.
- [8] Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // Physical Review B. 2003. Vol. 67. P. 155108.
- [9] Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr / T. Ozaki, H. Kino // Physical Review B. 2004. Vol. 69. P. 195113.
- [10] Ozaki, T. Efficient projector expansion for the ab initio LCAO method / T. Ozaki, H. Kino // Physical Review B. 2005. Vol. 72. P. 045121.
- [11] Evolution of structural and electronic properties standardized description in rhenium disulfide at the bulk-monolayer transition / A.V. Baglov [et al.] // Heliyon. 2024. Vol. 10. P. e28646.
- [12] Ceperley, D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // Physical review letters. 1980. Vol. 45, No 7. P. 566.
- [13] Baglov, A. V. Crystal structure and electronic properties of rhenium disulfide / A.V. Baglov., L.S. Khoroshko // Journal of Applied Spectroscopy. 2022. Vol. 89. P. 860–864.

BAND STRUCTURE OF AXIALLY DEFORMED (100) RHENIUM DISULPHIDE MONOLAYER

A. Kozich^{1,2}, A. Baglov^{1,3}, L. Khoroshko^{1,3}, D. Migas^{1,2}

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
aliaksandrakozich@yandex.ru

²National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation

³Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

Abstract: The band structure of a rhenium disulfide monolayer was studied under axial deformation by stretching in the (100) direction within numerical modelling of quantum-mechanical from first-principles methods. It was found that within the range of the investigated deformations (up to 5% with a step of 0.5%), the crystal structure with the space group $P\bar{1}$ is maintained with a minor stretch-compensating alteration in the angles and lengths of interatomic bonds. The material maintains its semiconductor characteristics, exhibiting a consistent reduction in the band gap by 0.32 eV within the range of deformations examined. It is expected that further deformation will lead to the transition to an indirect-gap semiconductor, accompanied by a reduction in the band gap.

Keywords: electronic structure, band dispersion, band gap, straintronics, disulfides, rhenium, density functional theory, modelling.