

УДК 544.16

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЭНЕРГИИ ФОРМИРОВАНИЯ  
В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ )****И.Р. Шеин, В.В. Банников, А.Н. Еняшин***Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: shein@ihim.uran.ru

*Статья поступила 25 октября 2015 г.*

Методами теории функционала электронной плотности (DFT) получены результаты по электронной структуре, параметрам химической связи, энергиям формирования фаз и образования собственных дефектов по подрешеткам металлов и неметаллов для дихалькогенидов  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Для соединений с Te в ряду Nb—Mo—W с увеличением атомного номера происходит монотонное уменьшение зарядов на атомах металла и неметалла, но для соединений с Se данный порядок нарушается. Так же с увеличением порядкового номера металла для соединений с Se и Te уменьшается стабильность фаз. Энергии образования вакансий по обеим подрешеткам для данных систем имеют немонотонный характер. Для систем  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) образование вакансий по подрешетке халькогена приводит к переходу диэлектрик—металл, а вакансии по металлической подрешетке уменьшают величину запрещенной щели.

DOI: 10.15372/JSC20160206

**Ключевые слова:** дихалькогениды переходных металлов, электронная структура, энергия образования дефектов.

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) использовались лишь как присадки для смазывающих материалов (см., например, [ 1, 2 ]), позволяющие в значительной степени уменьшать эффекты трения в экстремальных условиях (высокие температуры и механические нагрузки, работа в вакууме и т.д.). Но в последние годы значительный интерес исследователей к ДПМ возник в связи с перспективой их применения в современной электронике. В первую очередь это связано с кристаллической структурой ДПМ, которая представляет собой гексагональные сетки чередующихся слоев ...M—X—X—M—X—X—M... (где M — переходный металл, X — S, Se, Te и др.) вдоль оси z. Расстояние между смежными слоями халькогена, связанными силами Ван-дер-Ваальса, достаточно велико, что позволяет легко интеркалировать различные типы атомов между этими слоями. При этом такие материалы приобретают новые уникальные свойства. Так, существует большое количество работ, посвященных химическим источникам тока (интеркалирование атомов лития, например [ 3, 4 ]), ионселективным электродам [ 5 ], материалам с различным типом магнитного упорядочения (при внедрении атомов d-металлов, см., например, [ 6—8 ]). В настоящее время ДПМ изучаются и в качестве перспективных катализаторов [ 9 ].

Особый интерес научного сообщества к этим соединениям проявился с момента открытия графена с его уникальными свойствами и перспективами практического применения. Это дало новый импульс в изучении физико-химических свойств ДПМ как возможной альтернативы графена и материалам, на поверхность которых можно нанести моноатомный углеродный слой. Некоторые из дихалькогенидов переходных металлов обладают сверхпроводящими свойствами

(например,  $\text{NbSe}_2$ ). Для других ДМП критический переход наблюдается только при гидростатическом давлении, которое приводит к подавлению волн зарядовой плотности и образованию сверхпроводимости [10, 11]. Кроме того, так как эти соединения имеют слоистую структуру и могут существовать в форме нанообъектов, достаточно много работ посвящено синтезу, физико-химическим свойствам и перспективам применения таких систем (см, например, обзор [12]). Поэтому вопрос о свойствах нестехиометрических дихалькогенидов переходных металлов представляет не только чисто научный интерес.

Изучение электронной структуры ДМП первопринципными методами квантовой теории началось достаточно давно, и изначально это были идеальные кристаллы [13—17]. Позднее были изучены особенности электронной структуры при переходах от двумерных полупроводниковых систем  $\text{MoX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) к одномерному металлу [18]. Для нестехиометрических фаз было определено влияние на электронную структуру эффектов замещения атомов вольфрама на атомы  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  в  $\text{WS}_2$  [19], атомов молибдена на атомы  $\text{Mn}$  в  $\text{MoS}_2$  [20]. В работах [21, 22] приводятся результаты эффектов замещения атомов металлических подрешеток на атомы меди в  $\text{MX}_2$  ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$  и  $\text{WS}_2$ ). Но данных по исследованию энергий образования фаз и дефектов по подрешеткам металла и халькогена нет. В настоящей работе представлены результаты, полученные методами первопринципной зонной теории, по электронной структуре, химической связи, фазовой стабильности, энергии образования собственных дефектов в слоистых дихалькогенидах переходных металлов  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) со структурой типа 2H (симметрия  $P6_3/mmc$ ).

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕТОД РАСЧЕТА

Кристалл 2H- $\text{MX}_2$  (симметрия  $P6_3/mmc$ ) составлен триатомными  $[\text{X—M—X}]$  молекулярными слоями, которые состоят из гексагональной атомной сетки  $M$ , заключенной между плоскими сетками атомов  $X$ . Число формульных единиц в ячейке  $Z = 2$ . Координационные числа атомов  $M$  и  $X$  равны 6 и 3 соответственно. Атомы  $M$  находятся в центрах тригональных призм  $[\text{X}_6]$ , сопряженных всеми гранями. Позиции атомов в элементарной ячейке:  $2M$  ( $0, 0, 1/4$ );  $4X$  ( $1/3, 2/3, z_X$ ), где  $z_X$  — так называемый внутренний параметр (рис. 1).

Расчеты  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) были проведены методом *ab initio* псевдопотенциалов — проекционных присоединенных волн PAW (пакет VASP, Vienna Ab-initio Simulation Package) [23—25] с использованием градиентной аппроксимации обменно-корреляционного функционала (GGA) в форме PBE [26]. Интегрирование в зоне Бриллюэна выполняли по сетке  $k$ -точек  $16 \times 16 \times 5$ , кинетическую энергию обрезания (cutoff) выбирали равной 500 эВ. Для расчета атомных и структурных релаксаций использовался градиентный метод с условием сходимости по силам  $\sim 0,001$  эВ/Å. Плотности электронных состояний (ПЭС) получены методом тетраэдров [27].

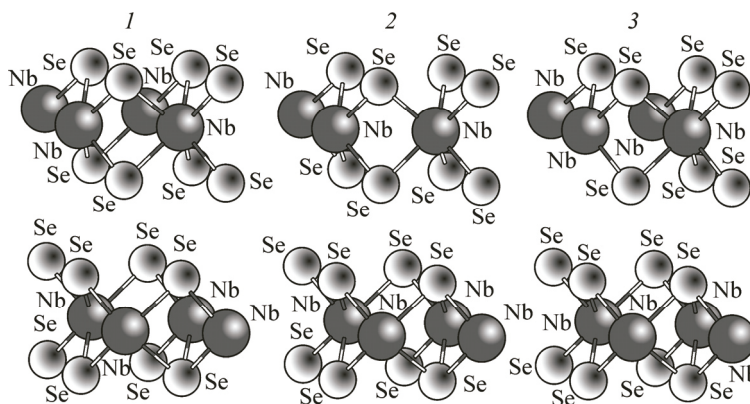


Рис. 1. Типы кристаллических структур 2H- $\text{MX}_2$  на примере  $\text{NbSe}_2$ : комплектная структура  $\text{MX}_2$  (1), кристаллическая структура типа  $\text{M}_{0,875}\text{X}_2$  (2), кристаллическая структура типа  $\text{MX}_{1,875}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) (3)

Т а б л и ц а 1

Параметры кристаллической структуры ( $a$ ,  $c$ , Å) и позиции атомов ( $z_X$ ) для ДПММХ<sub>2</sub> в сравнении (данные в скобках) с имеющимися литературными данными

Соединение	$a$	$c$	$z_X$
NbSe <sub>2</sub>	3,4708 (3,4425) [ 28 ]	12,8944 (12,547) [ 28 ]	0,6237 (0,61661) [ 28 ]
MoSe <sub>2</sub>	3,3246 (3,289) [ 29 ]	12,9435 (12,927) [ 29 ]	0,6213 (0,621) [ 29 ]
WSe <sub>2</sub>	3,3228 (3,288) [ 30 ]	13,2882 (12,989) [ 30 ]	0,6315 (0,625) [ 30 ]
NbTe <sub>2</sub>	3,6877	14,2990	0,6214
MoTe <sub>2</sub>	3,516 (3,519) [ 31 ]	14,0173 (13,964) [ 31 ]	0,6297 (0,625) [ 31 ]
WTe <sub>2</sub>	3,5567	14,9371	0,6283

Т а б л и ц а 2

Эффективные заряды на атомах (в единицах элементарного заряда) в ДПММХ<sub>2</sub>, рассчитанные в схеме Бейдера [ 32 ]

Соединение	$Q_M$	$Q_X$
NbSe <sub>2</sub>	1,312	-0,656
MoSe <sub>2</sub>	0,844	-0,422
WSe <sub>2</sub>	1,072	-0,536
NbTe <sub>2</sub>	0,982	-0,491
MoTe <sub>2</sub>	0,822	-0,411
WTe <sub>2</sub>	0,532	-0,266

Т а б л и ц а 3

Энергии формирования (1) и энергии образования собственных дефектов (2) и (3) в эВ/форм. ед. для ДПММХ<sub>2</sub> (M = Nb, Mo, W; X = Se, Te)

Соединение	$E_{\text{form}}$	$E_{fM}$	$E_{fX}$
NbSe <sub>2</sub>	-2,596	0,53	0,34
MoSe <sub>2</sub>	-1,994	0,59	0,30
WSe <sub>2</sub>	-1,686	0,58	0,35
NbTe <sub>2</sub>	-1,323	0,34	0,31
MoTe <sub>2</sub>	-0,923	0,39	0,32
WTe <sub>2</sub>	-0,252	0,30	0,31

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе был проведен расчет электронного строения идеальных (не содержащих дефекты) дихалькогенидов переходных металлов MX<sub>2</sub> (M = Nb, Mo, W; X = Se, Te). Полученные данные по их оптимизированным параметрам кристаллической решетки соответствуют сделанным ранее расчетам и хорошо согласуются с экспериментальными результатами (табл. 1).

Как видно из табл. 2, эффективные заряды на атомах сложным образом зависят от типа металла M = Nb—Mo—W и халькогена X = Se—Te. Так, если для соединений с Te в ряду Nb—Mo—W с увеличением атомного номера происходит монотонное уменьшение зарядов на атомах металла и неметалла, то для соединений с Se данный порядок нарушается. То есть эффективные заряды на атомах металла в диселенидах располагаются в порядке  $Q(\text{Mo}) < Q(\text{W}) < Q(\text{Nb})$ . Необходимо отметить, что все эффективные заряды значительно меньше формальных ионных зарядов. Соединения с Nb — металлы (имеют ненулевую плотность электронных состояний на уровне Ферми), в то время как диселениды и дителлуриды Mo и W являются диэлектриками с величинами запрещенной щели: MoSe<sub>2</sub> — 0,91, WSe<sub>2</sub> — 1,36, MoTe<sub>2</sub> — 0,97 и WTe<sub>2</sub> — 1,01 эВ. На примере MoSe<sub>2</sub> рассмотрим особенности локализации электронов в дихалькогенидах переходных металлов (рис. 2).

Далее, в результате полной оптимизации параметров кристаллической ячейки (включая и позиции атомов  $z_X$ ) были найдены энергии формирования ( $E_{\text{form}}$ ) и энергии образования вакансий по металлическим и неметаллическим подрешеткам для формальных составов M<sub>0,875</sub>X<sub>2</sub> и MX<sub>1,875</sub> (табл. 3).

$$E_{\text{form}} = E(\text{MX}_2) - E(\text{M}) - E(\text{X}), \quad (1)$$

$$E_{fM} = E(\text{M}_{0,875}\text{X}_2) - E_{\text{form}} + 0,125E(\text{M}), \quad (2)$$

$$E_{fX} = E(\text{MX}_{1,875}) - E_{\text{form}} + 0,125E(\text{X}), \quad (3)$$

где  $E_{\text{form}}$  — энергии формирования ДПМ;  $E(\text{M})$  — энергия чистых металлов и  $E(\text{X})$  — энергия

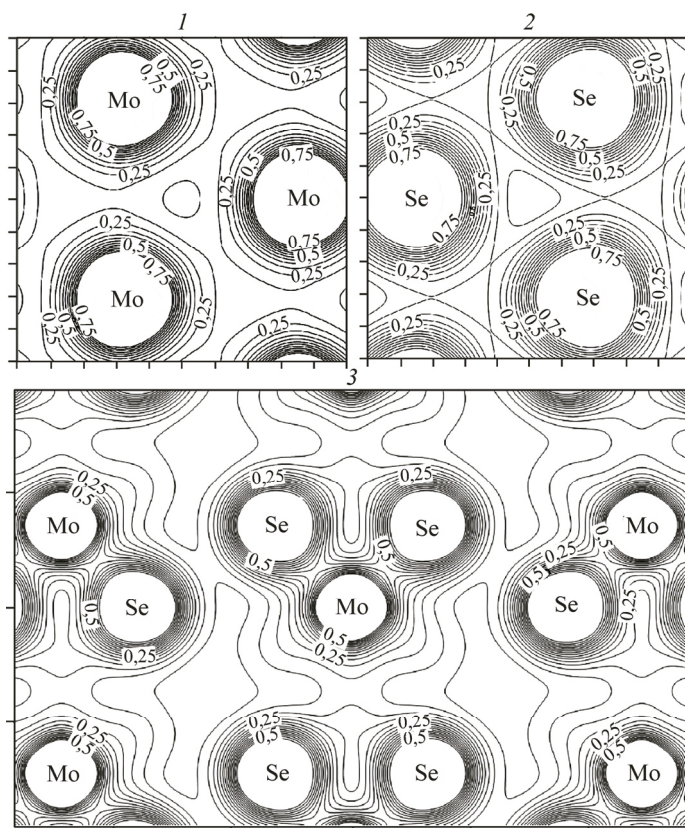


Рис. 2. Карты плотностей валентных электронов (в электрон/ $\text{\AA}^3$ ) для  $\text{MoSe}_2$  в плоскостях Mo—Mo (1), Se—Se (2) и Mo—Se (3)

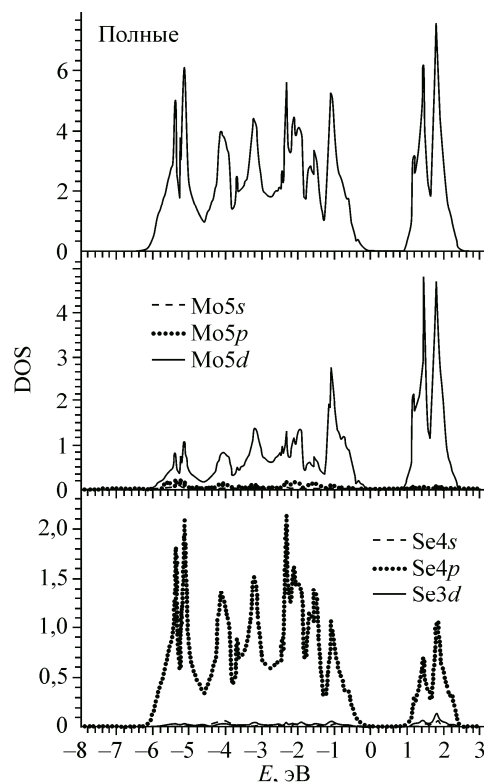


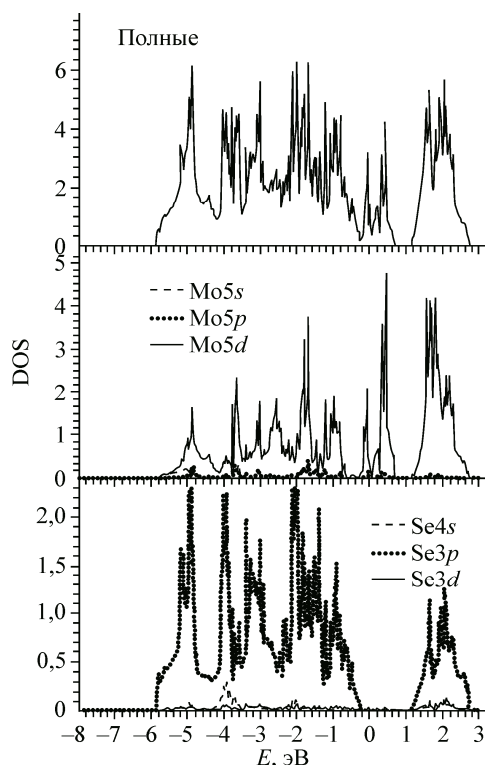
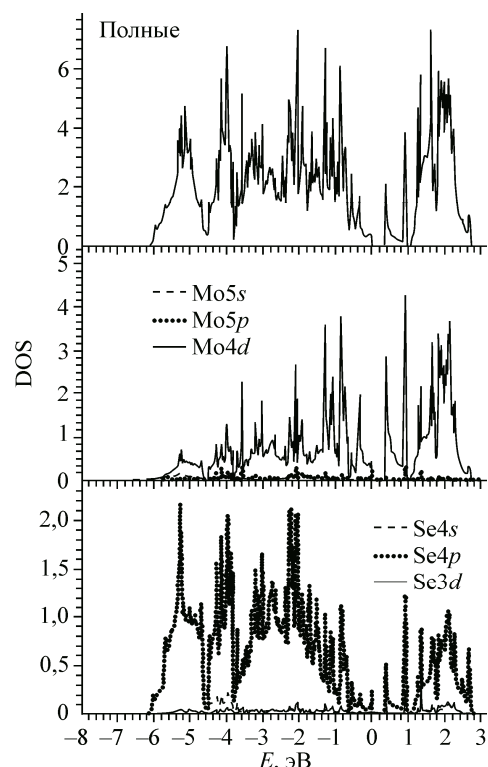
Рис. 3. Полные и парциальные плотности состояний  $\text{MoSe}_2$

халькогенов в кристаллическом виде;  $E_{fM}$  и  $E_{fX}$  — энергии образования дефектов по металлической и халькогенидной подрешеткам соответственно.

Из табл. 3 видно, что с увеличением порядкового номера металла как для соединений с Se, так и для соединений с Te энергии формирования  $E_{\text{form}}$  данных дихалькогенидов повышаются, т.е. падает стабильность этих фаз. С другой стороны, энергии образования вакансий для данных систем имеют немонотонный характер. Стоит отметить (см. табл. 3), что энергии образования дефектов по металлической подрешетке для дителлуридов в 2 раза меньше, чем для диселенидов. С другой стороны, энергии образования вакансий по неметаллической подрешетке для дителлуридов и диселенидов практически одинаковы. Как показывают результаты наших расчетов, для нестехиометрических ДПМ учет спиновой поляризации не приводит к возникновению локальных магнитных моментов на атомах. Эффект магнетизма наблюдается только в случае образования вакансий в монослойных 2D объектах (см., например, для  $\text{MoSe}_2$  [33],  $\text{NbSe}_2$  [34] и систем  $\text{TaX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [35]).

Полученные нами ПЭС для всех 18 фаз проиллюстрируем на примере ряда  $\text{MoSe}_2$ — $\text{Mo}_{0,875}\text{Se}_2$ — $\text{MoSe}_{1,875}$  (рис. 3—5). В случае бездефектного кристалла данное соединение является диэлектриком с расчетной величиной запрещенной щели 0,91 эВ (см. рис. 3), в то время как ее экспериментальное значение составляет 1,1 эВ [36]. Данное расхождение обусловлено тем, что расчеты, основанные на формализме теории функционала электронной плотности, систематически занижают ширину запрещенной щели для диэлектриков по сравнению с экспериментом [37].

Как видно из рис. 4, для системы  $\text{Mo}_{0,875}\text{Se}_2$  (по сравнению с  $\text{MoSe}_2$ ) существует ненулевая ПЭС на уровне Ферми, т.е. при появлении металлических вакансий система осуществляет переход диэлектрик—металл. Такой же переход наблюдается и для диселенидов и дителлуридов

Рис. 4. Полные и парциальные ПЭС  $\text{Mo}_{0,875}\text{Se}_2$ Рис. 5. Полные и парциальные ПЭС  $\text{MoSe}_{1,875}$ 

Mo и W. С другой стороны, при образовании вакансий по неметаллической подрешетке (см. рис. 5) система остается диэлектриком, при этом происходит уменьшение запрещенной щели до 0,39 эВ.

Как видно из рис. 3—5, для комплектного и нестехиометрических  $\text{MoSe}_2$  существует сильная гибридизация между  $\text{Mo}4d$ - и  $\text{Se}4p$ -состояниями. Похожие закономерности электронной структуры нами получены и для нестехиометрических систем  $\text{M}_{0,875}\text{X}_2$  и  $\text{MX}_{1,875}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ).

Выполненные нами расчеты электронной структуры, химической связи, фазовой стабильности, энергии образования собственных дефектов по металлической и неметаллической подрешеткам в слоистых дихалькогенидах переходных металлов  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) показывают, что для соединений с теллурием в ряду  $\text{Nb—Mo—W}$  с увеличением атомного номера происходит монотонное уменьшение зарядов на атомах металла и неметалла. Для соединений с селеном данный порядок нарушается. С увеличением порядкового номера металла для соединений с Se и Te энергии формирования дихалькогенидов повышаются, т.е. падает стабильность этих фаз. При этом энергии образования вакансий по обеим подрешеткам для данных систем имеют немонотонный характер. Для систем  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) образование вакансий по подрешетке халькогена приводит к переходу диэлектрик—металл, а вакансии по металлической подрешетке уменьшают запрещенную щель.

Данное исследование поддержано Президиумом УрО РАН (проект № 15-9-3-34).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лобова Т.А., Марченко Е.А. // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2014. – № 12. – С. 44.
2. Лобова Т.А., Марченко Е.А. // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2015. – № 1. – С. 38.
3. Whittingham M.S., Gamble F.R. Jr. // Mater. Res. Bulletin. – 1975. – **10**, N 5. – P. 363.
4. Abraham K.M. // J. Power Sources. – 1981—1982. – **7**, N 1. – P. 1.
5. Великанова Т.В., Тутов А.Н., Малкова М.А. // Журн. аналит. химии. – 2001. – **56**, № 7. – С. 748.
6. Whittingham M.S. // Progress Solid State Chem. – 1978. – **12**, N 1. – P. 41.

7. *Yoffe A.D.* // Solid State Ionics. – 1983. – **9-10**, Part 1. – P. 59.
8. *Wieggers G.A.* // Physica B+C. – 1980. – **99**, N 1-4. – P. 151.
9. *Chianelli R.R., Siadati M.H., De la Rosa M.P. et al.* // Catalysis Rev. – 2006. – **48**, N 1. – P. 1.
10. *Rossmagel K.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – **23**, N 8. – P. 213001.
11. *Wilson J.A., Di Salvo F.J., Mahajan S.* // Phys. Rev. Lett. – 1974. – **32**, N 16. – P. 882.
12. *Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.-J. et al.* // Nature Chem. – 2013. – **5**, N 2. – P. 263.
13. *Doran N.J.* // Physica B+C. – 1980. – **99**, N 1-4. – P. 227.
14. *Tang Q., Zhou Z.* // Prog. Mater.s Science. – 2013. – **58**, N 8. – P. 1244.
15. *Yoffe A.D.* // Solid State Ionics. – 1990. – **39**, N 1-2. – P. 1.
16. *Cai S.-H., Liu C.-W.* // J. Mol. Struct. – 1996. – **362**, N 2. – P. 379.
17. *Kumar A., Ahluwalia P.K.* // Physica B. – 2012. – **407**, N 24. – P. 4627.
18. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Ryzhikov M.R. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **166**, N 38. – P. 20651.
19. *Zhao X., Xia C., Wang T., Dai X.* // J. Alloys Compounds. – 2016. – **654**, N 2. – P. 574.
20. *Zhao X., Xia C., Wang T. et al.* // Solid State Commun. – 2015. – **220**, N 10. – P. 31.
21. *Zhao X., Dai X., Xia C.* // Solid State Commun. – 2015. – **217**, N 9. – P. 66.
22. *Hu A.-M., Wang L.-L., Xiao W.-Z. et al.* // Physica E. – 2015. – **73**, N 9. – P. 69.
23. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**, N 2. – P. 558.
24. *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev.B. – 1996. – **54**, N 21. – P. 11169.
25. *Kresse G., Joubert J.* // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 4. – P. 1758.
26. *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 12. – P. 3865.
27. *Bloch P.E., Jepsen J., Anderson O.K.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 17. – P. 16223.
28. *Meerschaut A., Deudon C.* // Material Research Bulletin. – 2001. – **36**, N 8. – P. 1721.
29. *Bronsema K.D., de Boer J.L., Jellinek F.* // Ref. Zeitschrift fuer Anorgan. Allgemeine Chemie. – 1986. – **540**, N 1. – P. 15.
30. *Schutte W.J., de Boer J.L., Jellinek F.* // J. Solid State Chem. – 1987. – **70**, N 1. – P. 207.
31. *Puotinen D., Newnham R.E.* // Acta Crystal. – 1961. – **14**, N 3. – P. 691.
32. *Bader R.F.W.* // Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Intern. Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1990.
33. *Zhang H., Fan X.-L., Yang Y. et al.* // J. Alloy. Comp. – 2015. – **635**, N 2. – P. 307.
34. *Zhou Y., Wang Z., Yang P. et al.* // ACS Nano. – 2012. – **6**, N 7. – P. 9727.
35. *Guo H., Lu N., Wang L. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2014. – **118**, N 6. – P. 7242.
36. *Tongay S., Zhou J., Ataca C. et al.* // Nano Lett. – 2012. – **12**, N 11. – P. 5576.
37. *Li W.Q., Walther C.F.J., Kuc A. et al.* // J. Chem. Theor. Comp. – 2013. – **9**, N 7. – P. 2950.