

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДА РЕНИЯ**

А. В. Баглов^{1,2*}, Л. С. Хорошко^{1,2}

УДК 544.225.22/.23+544.183.24/.25:538.911+538.915

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-651-656>

¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: baglov@bsu.by

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

(Поступила 12 августа 2022)

Исследованы кристаллическая структура и электронные свойства дисульфида рения триклинной сингонии в рамках теории функционала плотности и теории псевдопотенциала. Показано, что рассчитанные в рамках приближения локальной плотности параметры и углы элементарной ячейки находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Установлено, что наблюдаемый прямозонный характер дисульфида рения связан с межзонными переходами в точке X. Энергетический спектр электронов характеризуется большим числом долин, а электронная структура преимущественно образована 3p- и 5d-состояниями ионов серы и рения соответственно, причем при переходе от валентной зоны к зоне проводимости роль 5d-состояний возрастает, а 3p-состояний уменьшается. Наблюдаемое строение обусловлено низкосимметричной элементарной ячейкой и большим числом неэквивалентных позиций составляющих ее ионов.

Ключевые слова: дихалькогениды, дисульфиды, рений, дисульфид рения, теория функционала плотности, теория псевдопотенциала, электронная структура, плотность состояний.

The crystal structure and electronic properties of the rhenium disulfide of a triclinic crystal system within density functional theory and pseudopotential theory are investigated. It is shown that calculated primitive cell parameters and angles within local density approximation are in good agreement with experimental data. It is established that the observed direct-gap character of rhenium disulfide is related to the interband transitions at point X. The electrons energy spectrum is characterized by a large number of the valley, the electronic structure is mainly formed by the 3p- and 5d-states of sulfur and rhenium ions, respectively, and during the transition from the valence band to the conductance band the role of 5d-states increases and the role of 3p-states decreases. The observed structure is due to the low-symmetry primitive cell and a large number of nonequivalent positions of its constituent ions.

Keywords: dichalcogenides, disulfides, rhenium, rhenium disulfide, density functional theory, pseudopotential theory, electronic structure, density of states.

Введение. Дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ) привлекают внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию слоистой структуры и электронных свойств, что делает их перспективными в различных областях. Среди ДТМ следует выделить как наиболее изученные дисульфиды молибдена (MoS₂) и вольфрама (WS₂), которые исследовались в качестве катализаторов для получения водорода путем электрохимического разложения воды [1, 2], в составе композитов для

CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE RHENIUM DISULFIDE

A. V. Baglov^{1,2*}, L. S. Khoroshko^{1,2} (¹ Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: baglov@bsu.by; ² Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus)

** Доложено на X международной школе-конференции молодых ученых и специалистов “Современные проблемы физики-2022”, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 27—29 апреля 2022 г., Минск, Беларусь.

анодов литий-ионных аккумуляторов [3], в качестве материалов для создания газовых сенсоров [4] и транзисторов субнанометровой “пост-кремниевой” электроники [5] и др.

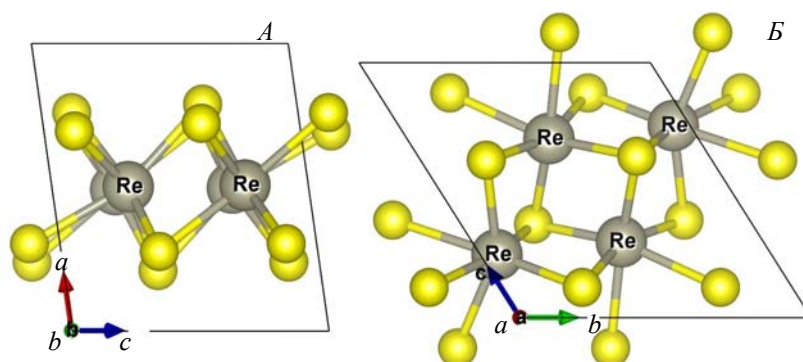
Дисульфид рения (ReS_2) изучен в значительно меньшей степени, хотя опубликованные экспериментальные работы позволяют охарактеризовать материал как перспективный. Помимо использования наноструктурированного дисульфида рения в качестве (фото)катализатора [6, 7] можно отметить формирование массивов вертикально ориентированных нанолитков ReS_2 химическим осаждением из газовой фазы, перспективных для создания литий-серных аккумуляторов с очень малой потерей емкости на цикл заряд/разряд [8]. Данный материал в виде тонких пленок использован также в конструкции высокочувствительного детектора поляризованного света [9] и фототранзистора [10]. Интересно, что возможность использования ReS_2 для создания полевых транзисторов [11]. В [12] содержится наиболее полное обобщение изученных свойств дисульфида рения и возможных его практических приложений и, насколько известно авторам, на данный момент новых обзорных статей по данному материалу не опубликовано.

Несмотря на то что дисульфиды рения, молибдена и вольфрама являются слоистыми материалами, в их строении имеются существенные различия: кристаллы ReS_2 принадлежат триклинной сингонии [13], MoS_2 и WS_2 — гексагональной [14, 15]. Присущее низкосимметричной элементарной ячейке ReS_2 искажение делает его перспективным материалом для создания элементной базы стрейнтроники, а возможность замещения ионов серы ионами других халькогенов предполагает возможность создания твердых растворов тройных халькогенидов рения с варьируемыми физико-химическими свойствами в относительно широком диапазоне. Однако роль ионов рения и серы в строении электронной структуры систематически не исследовалась, как и не проводилось описание структурных свойств путем квантово-механического моделирования.

Цель данной работы — оценка применимости квантово-механического подхода для изучения кристаллической структуры дисульфида рения ReS_2 триклинной сингонии, а также анализ его электронных свойств в рамках методов *ab initio*.

Методика проведения моделирования. Численное моделирование проведено в рамках теории функционала плотности и теории псевдопотенциала, реализованных в пакете OpenMX [16—18]. Исходную элементарную ячейку строили по экспериментальным данным [13]. Критерий сходимости расчета самосогласованного поля 10^{-6} эВ/ион. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $4 \times 5 \times 5$. Сетка для численного интегрирования выбиралась размером $46 \times 39 \times 40$ точек, что приблизительно соответствует средней энергии обреза 2100 эВ. Псевдопотенциалы включали в себя 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 и обменно-корреляционного функционала Ceperley-Alder [19]. Выбор данных параметров обусловлен возможностью корректного описания структурных свойств слоистых материалов с выраженным ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями, в том числе в дисульфидах молибдена и вольфрама [20, 21]. Плотность электронных состояний рассчитывали с помощью метода тетраэдров по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $5 \times 6 \times 6$. Перед расчетом электронных свойств проводили структурную оптимизацию (релаксацию) элементарной ячейки с изменяемым объемом и позициями ионов до тех пор, пока каждая компонента тензора напряжений или силы, действующих на ионы, становилась меньше $10 \text{ мэВ}/\text{\AA}$.

Результаты и их обсуждение. Оптимизированная элементарная ячейка ReS_2 (рис. 1) включает в себя четыре формульные единицы, принадлежит триклинной сингонии и является пинакоидальной (центрально-симметричной) элементарной ячейкой с пространственной группой $P\bar{1}$. Для всех ионов занимаемая позиция Вайкоффа $2i$ соответствует наличию двух ионов рения и четырех ионов серы с неэквивалентными позициями. Это позволяет предположить сильную зависимость электрофизических свойств соединения при его легировании не только от собственных свойств допанта, но и от положения допирующего (легирующего) иона в кристаллической решетке. Параметры решетки и позиции ионов, полученные в процессе структурной оптимизации и использованные для дальнейших расчетов, приведены в табл. 1 и 2.

Рис. 1. Элементарная ячейка ReS_2 : вид сбоку (А) и сверху (Б)Т а б л и ц а 1. Основные параметры структуры кристалла ReS_2

Параметр	Расчет	Эксперимент [13]
a , Å	6.4217	6.4179(4)
b , Å	6.4695	6.510(4)
c , Å	6.4077	6.461(4)
α , град	121.47	121.10(4)
β , град	88.17	88.38(5)
γ , град	106.43	106.47(5)
V , Å ³	215.6	219.3(2)
ρ , г/см ³	7.71	7.58

Т а б л и ц а 2. Координаты неэквивалентных позиций ионов в кристалле ReS_2

Ион		x	y	z
Re(1)	Расчет	0.492212	0.057644	0.2468*
	Эксперимент [13]	0.4925(1)	0.0564(1)	0.2477(1)
Re(2)	Расчет	0.502240	0.512596	0.297617
	Эксперимент [13]	0.5026(1)	0.5112(1)	0.2974(1)
S(1)	Расчет	0.210800	0.249221	0.366907
	Эксперимент [13]	0.2174(10)	0.2498(10)	0.3676(9)
S(2)	Расчет	0.277110	0.774641	0.382673
	Эксперимент [13]	0.2769(9)	0.7705(9)	0.3819(8)
S(3)	Расчет	0.759943	0.279459	0.118646
	Эксперимент [13]	0.7562(9)	0.2729(9)	0.1178(8)
S(4)	Расчет	0.695960	0.754064	0.118558
	Эксперимент [13]	0.6975(9)	0.7526(9)	0.1169(9)

Полученные параметры решетки и углы демонстрируют хорошее согласие между теорией и экспериментом. Параметры решетки b и c несколько занижены по сравнению с экспериментом (на 0.6 и 0.8 %), что характерно для приближения локальной плотности, обычно переоценивающего силы межатомных связей. В направлении, перпендикулярном плоскости укладки ионов, данный эффект компенсируется ван-дер-ваальсовым взаимодействием, что снижает ошибку более чем на порядок (до 0.06 %) и позволяет говорить о сравнимой с экспериментом точности.

Анализ позиций неэквивалентных ионов показывает, что тенденции, наблюдаемые для параметров элементарной ячейки, сохраняются. Отклонение координат ионов вдоль направления ван-дер-ваальсова взаимодействия меньше, чем для остальных направлений. При этом относительные значения отклонений для ионов больше, чем для параметров решетки, что обусловлено “сжатием” элементарной ячейки в процессе моделирования и приводит к росту координат ионов для сохранения длины межатомных связей.

Следует отметить, что исследование структурных свойств низкосимметричных кристаллов является нетривиальной задачей вследствие большого числа степеней свободы в таких системах. Таким образом, поверхность потенциальной энергии имеет большое количество близкорасположенных минимумов, соответствующих различным конфигурациям параметров решетки и позиций ионов в ней. На результат оказывают влияние также полнота базисного набора и плотности сетки k -точек и сетки численного интегрирования.

Зонная структура ReS_2 представлена на рис. 2. Для дисульфида рения рассчитанная ширина запрещенной зоны $E_g^{\text{расч}} = 1.26$ эВ, что хорошо согласуется с обычно принимаемым значением $E_g \approx 1.4$ эВ. При этом величина E_g характеризует так называемую “оптическую” ширину запрещенной зоны, включающую в себя экситонные эффекты и определяемую из экспериментального исследования оптических свойств, в то время как в рамках теории функционала плотности получаемое значение $E_g^{\text{расч}}$ характеризует так называемую “электронную” ширину запрещенной зоны, не включающую в себя экситонные эффекты, которую следует сопоставлять с результатами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

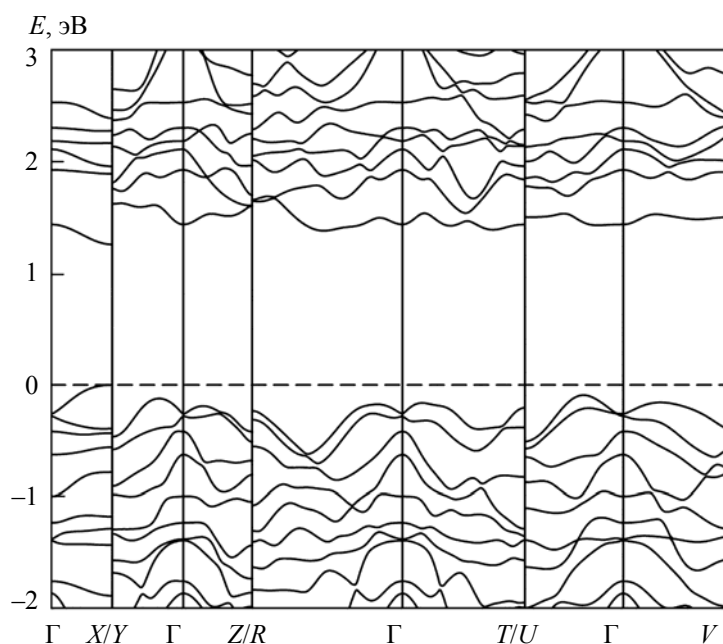


Рис. 2. Зонная структура ReS_2 (за нуль принят потолок валентной зоны)

В валентной зоне вдоль точек высокой симметрии наблюдается большое число зон шириной 0.2—0.3 эВ с выраженной дисперсией. Первый прямой переход расположен в точке X , что согласуется со спектроскопическими наблюдениями. Дисперсия зон из особых точек высокой симметрии, кроме точки X , по направлению к центру зоны Бриллюэна немонотонная и несимметричная, с большим числом локальных экстремумов на 100—150 мэВ ниже потолка валентной зоны. В свою очередь зона проводимости образована меньшим числом более узких зон шириной 0.1—0.2 эВ, локальные минимумы которых расположены на 120—150 мэВ выше дна зоны проводимости. Такая сложная многодолинная зонная структура обусловлена низкосимметричной элементарной ячейкой ReS_2 , а с учетом большого количества долин можно ожидать анизотропии электрофизических и оптических свойств у ReS_2 , чувствительных к механическим деформациям кристалла, особенно в двумерном состоянии, что может найти применение в различных изделиях оптоэлектроники и сенсорики.

На рис. 3 приведена орбитально-проецированная плотность электронных состояний, разрешенная по типу иона. Видно, что валентная зона образована $5d$ - и $3p$ -состояниями ионов рения и серы с небольшим преимуществом серы. Зона проводимости образована в основном $5d$ -состояниями ионов рения и $3p$ -состояниями ионов серы. Вклад $3s$ -состояний ионов серы, $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -состояний ионов рения крайне мал и не зависит в исследуемом диапазоне от энергии.

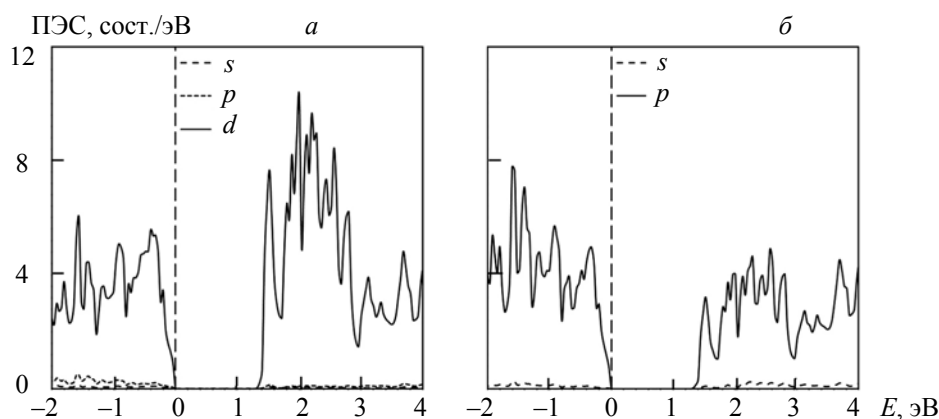


Рис. 3. Плотность электронных состояний для атомов рения (а) и серы (б); за ноль принят потолок валентной зоны

Заключение. Методами *ab initio* в приближении локальной плотности исследованы кристаллическая структура и электронные свойства дисульфида рения ReS_2 триклинной сингонии. Получаемые в результате численного моделирования структурные параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать использование приближения локальной плотности для исследования структурных свойств слоистых дихалькогенидов рения в объемном и двумерном состояниях, а также их твердых растворов и гетероструктур на основе дихалькогенидов рения с другими слоистыми материалами. Показано, что экспериментально прямозонный характер объемного дисульфида рения связан с межзонными электронными переходами в точке X . Рассчитанная ширина запрещенной зоны 1.26 эВ находится в хорошем согласии с экспериментальным значением ≈ 1.4 эВ. Большое количество близкорасположенных долин в зонной структуре предполагает наличие анизотропии электрофизических и оптических свойств. Валентная зона и зона проводимости образованы $5d$ -состояниями ионов рения и $3p$ -состояниями ионов серы, влияние остальных электронных состояний незначительно. При переходе от валентной зоны к зоне проводимости плотность $5d$ -состояний ионов рения возрастает, в то время как плотность $3p$ -состояний ионов серы уменьшается. Подобное электронное строение обусловлено низкосимметричной элементарной ячейкой с большим числом неэквивалентных ионов, что позволяет предположить зависимость химических и физических свойств дисульфида рения не только от вида допанта при его легировании, но и от его положения в кристаллической решетке. Полученные результаты представляют интерес при интерпретации и анализе экспериментальных данных по химическим, оптическим и электрофизическим свойствам данного материала, а также для оценки и анализа свойств гетероструктур на основе дисульфида рения.

- [1] M. A. Lukowski, A. S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, Iss. 28 (2013) 10274—10277
- [2] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla. *Nano Lett.*, **13**, Iss. 12 (2013) 6222—6227
- [3] K. Chang, W. Chen. *ACS Nano*, **5**, Iss. 6 (2011) 4720—4728
- [4] D. J. Late, R. V. Kanawade, P. K. Kannan, C. S. Rout. *Sensor Lett.*, **14**, N 12 (2016) 1249—1254
- [5] F. Wu, H. Tian, Y. Shen, Z. Hou, J. Ren, G. Gou, Y. Sun, Y. Yang, T.-L. Ren. *Nature*, **603** (2022) 259—264
- [6] X. Xu, H. Zhao, R. Wang, Z. Zhang, X. Dong, J. Pan, J. Hu, H. Zeng. *Nano Energy*, **48** (2013) 337—344
- [7] Y. Zhou, E. Song, J. Zhou, J. Lin, R. Ma, Y. Wang, W. Qiu, R. Shen, K. Suenaga, Q. Liu, J. Wang, Z. Liu, J. Liu. *ACS Nano*, **12**, Iss. 5 (2018) 4486—4493
- [8] J. Gao, L. Li, J. Tan, H. Sun, B. Li, J. C. Idrobo, C. V. Singh, T.-M. Lu, N. Koratkar. *Nano Lett.*, **16**, Iss. 6 (2016) 3780—3787

-
- [9] **F. Liu, S. Zheng, X. He, A. Chaturvedi, J. He, W. L. Chow, T. R. Mion, X. Wang, J. Zhou, Q. Fu, H. J. Fan, B. K. Tay, L. Song, R.-H. He, C. Kloc, P. M. Ajayan, Z. Liu.** *Adv. Funct. Mater.*, **26** (2016) 1169—1177
- [10] **E. Liu, M. Long, J. Zeng, W. Luo, Y. Wang, Y. Pan, W. Zhou, B. Wang, W. Hu, Z. Ni, Y. You, X. Zhang, S. Qin, Y. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Yuan, H. Y. Hwang, Y. Cui, F. Miao, D. Xing.** *Adv. Funct. Mater.*, **26** (2016) 1938—1944
- [11] **C. M. Corbet, C. McClellan, A. Rai, S. S. Sonde, E. Tutuc, S. K. Banerjee.** *ACS Nano*, **9**, Iss. 1 (2015) 363—370
- [12] **M. Z. Rahman, K. Davey, S.-Z. Qiao.** *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017) 1606129(1—21)
- [13] **H. H. Murray, S. P. Kelty, R. R. Chianelli, C. S. Day.** *Inorg. Chem.*, **33**, Iss. 19 (1994) 4418—4420
- [14] **R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse.** *Phys. Rev. B*, **35**, Iss. 12 (1987) 6195—6202
- [15] **W. J. Schutte, J. L. De Boer, F. Jellinek.** *J. Solid State Chem.*, **70**, Iss. 2 (1987) 207—209
- [16] **T. Ozaki.** *Phys. Rev. B*, **67**, Iss. 15 (2003) 155108(1—5)
- [17] **T. Ozaki, H. Kino.** *Phys. Rev. B*, **69**, Iss. 19 (2004) 195113(1—19)
- [18] **T. Ozaki, H. Kino.** *Phys. Rev. B*, **72**, Iss. 4 (2005) 045121(1—8)
- [19] **D. M. Ceperley, B. J. Alder.** *Phys. Rev. Lett.*, **45**, Iss. 7 (1980) 566(1—4)
- [20] **S. S. Coutinho, M. S. Tavares, C. A. Barboza, N. F. Frazão, E. Moreira, D. L. Azevedo.** *J. Phys. Chem. Solids*, **111** (2017) 25—33
- [21] **L. Feng, Z. Wang, Z. Liu.** *Solid State Commun.*, **187** (2014) 43—47