

Ab initio izračun elektronske strukture jednoslojnog molibden disulfida

Antonio Štrkalj

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Mentor: doc. dr. sc. Vito Despoja

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sažetak

U ovom radu koristeći DFT, ispitana je elektronska struktura jednoslojnog MoS₂. DFT računi su rađeni pomoću programskog paketa Quantum Espresso. Dobivena je i analizirana band struktura oko fermijeve energije. Numerički su dobivene gustoća stanja i parcijalne gustoće stanja te analizirane u svjetlu optičkih svojstava spoja. Apsorpcija je diskutirana analizom JDOS-a. Napravljene su usporedbe dobivenog JDOS-a sa RPA dobivenom apsorpcijom kao i sa eksperimentalnim rezultatom te je pokazano jako dobro slaganje.

1 Uvod

Molibden disulfid (MoS₂) u zadnje vrijeme privukao je pažnju brojnih fizičara kako zbog svojih zanimljivih svojstava i potencijalne uporabe u industrijske svrhe, tako i zbog relativno lakog načina dobivanja tankih slojeva. Za razliku od unutrašnjosti debljih komada MoS₂ koji imaju indirektni band gap veličine 1.3 eV, jednoslojni uzorci pokazuju direktni band gap od 1.8 eV [1] koji ih čini interesantnim za korištenje u optoelektronici. Elektronska svojstva su jako osjetljiva na vanjski tlak, napreznje i temperaturu što nam daje još stupnjeva kontrole i prilagodbe samog uzorka. Zbog osobite band strukture i direktnog band gapa, jednoslojni MoS₂ nalazi brojne primjene u nanoelektronici, spintronici i optoelektronici gdje je potrebno imati tanke prozirne poluvodiče. Kao tranzistor na sobnoj temperaturi troši puno manje energije od trenutno najzastupljenijih silicijskih [2]. Prednost pred ostalim sličnim spojevima je velika mobilnost elektrona u određenim uvjetima koja može biti usporediva sa grafenom, ali za razliku od grafena u MoS₂ postoji energijski gap kojeg je u grafenu dosta skupo i nezgodno postići [3]. Postojanje velikih egzitonskih efekata [4] omogućuje spajanje jednoslojnog MoS₂ sa tankim prozirnim vodičima kao što je grafen i stvaranje prozirnih solarnih panela.

U ovom radu koncentrirali smo se na ab initio izračune elektronske strukture jednoslojnog MoS₂. Račune smo dobili koristeći se teorijom funkcionala gustoće (DFT¹). DFT je potpuno numerička me-

toda i za dobivanje rezultata smo se služili programskim paketom *Quantum Espresso* [5]. Nakon matematičkog objašnjenja DFT računa i opisa postavki korištenih pri numeričkom izračunu u prvom i drugom poglavlju, prikazane su i analizirane gustoća stanja i parcijalne gustoće stanja te ispitana band struktura i optička svojstva.

1.1 Teorijski uvod - DFT

Teorija funkcionala gustoće (DFT) nastala je 60-ih godina prošloga stoljeća i bazira se na dva rada Waltera Kohna i suradnika [6], [7]. U ta dva rada opisani su principi DFT-a i dan je napatuk kako provoditi račune koristeći ga. Ukratko, ukoliko imamo sustav međudjelujućih čestica, vanjski potencijal U u kojem se čestice gibaju je do na konstantu određen jedinstveno iz gustoće čestica $n(\vec{r})$ u osnovnom stanju. Energija sustava $E[n(\vec{r})]$ je funkcional gustoće čestica i energija osnovnog stanja je minimum tog funkcionala. Gustoća čestica koja odgovara globalnom minimumu je gustoća čestica osnovnog stanja.

U svom radu, Kohn i Sham daju napatuk kako računati pomoću DFT-a:

a) točna gustoća sustava čestica $n(\vec{r})$ može se prikazati kao gustoća pomoćnog sustava nemeđudjelujućih čestica

b) svaka pomoćna nemeđudjelujuća čestica se giba u nelokalnom potencijalu koji se sastoji od nekoliko doprinosa: vanjski potencijal U , kulonski potencijal drugih čestica V_H (Hartreejev potencijal), te nelokalni potencijal izmjene i korelacija V_{xc} .

¹eng. *density functional theory*

Rješavamo dakle Schrödingerovu jednadžbu za pomoćne čestice koja glasi:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right)\psi_m(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_{xc}(\vec{r}', \vec{r})\psi_m(\vec{r}') = E_m\psi_m(\vec{r}). \quad (1)$$

Na početku pretpostavljamo probne valne funkcije za računanje potencijala V_{xc} koji ovisi o gustoći čestica. Tada ubacujemo taj dio u gornju jednadžbu i iz nje dobivamo energije i nove valne funkcije. Postupak vrtimo sve dok ne postignemo samokonzistentnost.

Glavni problem jednadžbe (1) je dio sa potencijalom izmjene i korelacija V_{xc} jer njegov oblik točno ne znamo. Možemo ga razdvojiti na dva dijela, $V_{xc} = V_x + V_c$ gdje V_x dio predstavlja izmjenu, a V_c korelacijski dio. Energija se tada također separira kao $E_{xc} = E_x + E_c$. Pošto je separacija energije međudjelovanja stvar dogovora, to ćemo napraviti tako da energijom korelacije nazivamo sve što nije uzeto u obzir Hartree-Fockovom aproksimacijom koja u ovoj definiciji onda daje točnu energiju izmjene². Hartree-Fockova aproksimacija je numerički zahtjevnija i dugotrajnija jer se radi o nelokalnom potencijalu koji ovisi o paru vektora položaja (\vec{r}, \vec{r}') u prostorno nehomogenom sustavu pa se obično koriste razne aproksimacije: LDA³, GGA⁴, meta GGA itd.

LDA

LDA ili aproksimacija lokalne gustoće je aproksimativni izraz koji je Dirac izračunao za Thomas-Fermijev model atoma:

$$V_x^{LDA} = -c_x \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} n(\vec{r})^{1/3} \quad (2)$$

gdje je $c_x = 2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$. To je najjednostavnija aproksimacija jer ne uzima delokaliziranost potencijala što bi nas inače puno koštalo integrirajući po čitavom prostoru. LDA daje odlična slaganja sa mjerenim rezultatima za homogeni elektronski plin, al ideja je da se može primjeniti i za sustav sa prostorno slabo varirajućom gustoćom $n(\vec{r})$.

²eng. *exact exchange*

³od eng. *local density approximation*

⁴od eng. *generalized gradient approximation*

GGA

Ukoliko želimo poopćiti LDA uzimajući u obzir veću promjenu prostorne ovisnosti gustoće čestica $n(\vec{r})$, u potencijal izmjene dodajemo gradijentne članove i ta aproksimacija je poznata kao GGA, odnosno aproksimacija generaliziranih gradijenata. Danas najpopularnija GGA aproksimacija je ona koju su predložili J.P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof [8] zvana PBE.

Pseudo potencijali

Svaki pojedini elektron se giba u potencijalu koji stvara jezgra, kulonskom potencijalu koji stvaraju drugi elektroni te nelokalnom potencijalu izmjene i korelacija kako su definirani unutar DFT-a. Problem gibanja svih elektrona nadalje pojednostavljujemo razmatranjem samo valentnih, odnosno elektrona u vanjskoj ljusci, jer oni su nam najodgovorniji za elektronska svojstva materijala. Potencijal koji stvara jezgra zamjenjuje se efektivnim potencijalom, pseudo potencijalom, koji mora zadovoljavati određene uvjete kao što su: reprodukcija eksperimentalno izmjerenih energija atoma, za udaljenosti izvan područja unutrašnjih elektrona treba vjerno reproducirati valne funkcije kao da je puni Kohn-Shamov potencijal uzet u obzir, za udaljenosti unutar područja unutrašnjih elektrona treba davati glatke ne oscilirajuće valne funkcije kako bi se izbjegle numeričke poteškoće i naposljetku unutrašnja ("core") stanja moraju biti inertna na okruženje u kojem se atom nalazi. Pseudopotencijali se generiraju posebnim programima i potom ispituju na primjerima čiji su rezultati već otprije eksperimentalno poznati. Postoje čitave baze pseudo potencijala za svaki element koje u sebi sadrže različite vrste tako da ovisno o materijalu i problemu koji se obrađuje treba ih pažljivo izabrati.

PWscf⁵ metoda

Metoda ravnih valova (PWscf metoda) je metoda u kojoj za valne funkcije uzimamo linearne kombinacije ravnih valova pa će one imati oblik:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3)$$

⁵eng. *plane wave self consistent field*

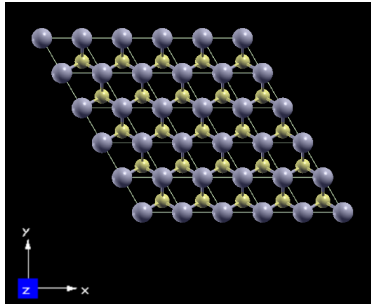
gdje je Ω volumen jedinične ćelije, a \vec{G} su vektori recipročne rešetke. Indek n označava broj vrpce. Gustoću jednostavno dobijemo kao:

$$n_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2. \quad (4)$$

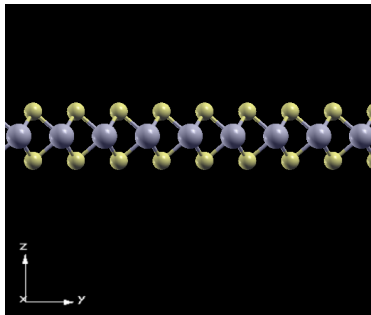
Nakon završetka samokonzistentnog računa, dobivamo datoteke koje u sebi sadrže energije $E_{n,\vec{k}}$, koeficijente razvoja $c_{n,\vec{G}}$ i vektore recipročne rešetke \vec{G} . Razvoj po ravnim valovima bi bio najtočniji kada bi uzimali beskonačno njih, ali to numerički naravno nije moguće pa njihov broj ograničavamo energijskim "cutoff"-om.

1.2 Struktura MoS₂

Jedinična ćelija molibdenovog disulfida (MoS₂) sadrži jedan atom molibdena i dva atoma sumpora.



(a)



(b)

Slika 1: Struktura jednog sloja molibden disulfida s pogledom a) xy ravnina, b) zy ravnina. Molibden je prikazan većim ljubičastim kuglicama, a sumpor manjim žutim.

Molibdeni su u jednoj ravnini, a sumpori u paralelnim ravninama nešto malo iznad i ispod molibdenove kao što vidimo na slici (1). Udaljenost između susjednih molibdena je 3.16 Å, a udaljenost između dva sumpora iz različitih ravnina (ravnine

malo iznad i malo ispod molibdenove) je 3.1493 Å što je ustvari i otprilike debljina jednog sloja MoS₂. Ovakva ravninska struktura nalik grafenskoj uzrok je lakog ljuštenja materijala pa je relativno jednostavno dobiti vrlo tanke ili čak jednoslojne uzorke.

2 Detalji računa

Za DFT izračune koristili smo se gotovim programskim paketom *Quantum Espresso*[5]. Pseudo potencijali za sumpor i molibden⁶ preuzeti su sa glavnih stranica Quantum Espresso-a⁷. Oba su nerelativistički, LDA tipa i čuvaju normu.

U samokonzistentnom (scf) izračunu gustoća k točaka bila je $12 \times 12 \times 1$ sa "cutoff"-om kinetičke energije za valne funkcije od 50 *Ry*. Za računanje gustoće stanja (DOS) i parcijalnih gustoća stanja (PDOS), gustoća k točaka je bila povećana na $200 \times 200 \times 1$. Za računanje optičkih svojstava (JDOS⁸) mreža je također bila $200 \times 200 \times 1$.

Za crtanje grafova i obradu podataka korišten je *Python*.

3 Rezultati

3.1 Band struktura

U recipročnom prostoru ćemo imati ćeliju heksagonalnog oblika kako je prikazano na slici (2). Za crtati band strukturu moramo prvo izabrati put u recipročnom prostoru kojeg čine \vec{k} -točke. Zbog heksagonalne strukture vidimo da su nam točke visoke simetrije za MoS₂ Γ, K, M i duž njihovih spojnica ćemo crtati energijske vrpce.

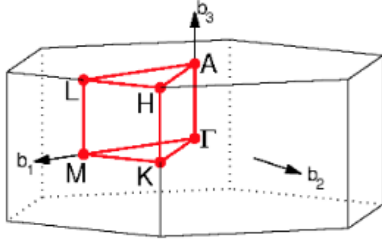
Put duž kojeg crtamo $E(\vec{k})$ je $\Gamma - K - M - \Gamma$. Na slici (3) možemo vidjeti rezultate. Dobili smo da su valentna i vodljiva vrpca razmaknute za 1.814 eV što se odlično slaže sa eksperimentom koji daje oko 1.8 eV. Fermijeva energija pada u sredinu energijskog gapa što je i za očekivati jer se radi o poluvodiču koji tek uz dopiranje može postati vodič.

Pomoću *Quantum Espresso*-a možemo projicirati dobivene valne funkcije na atomske orbitale te

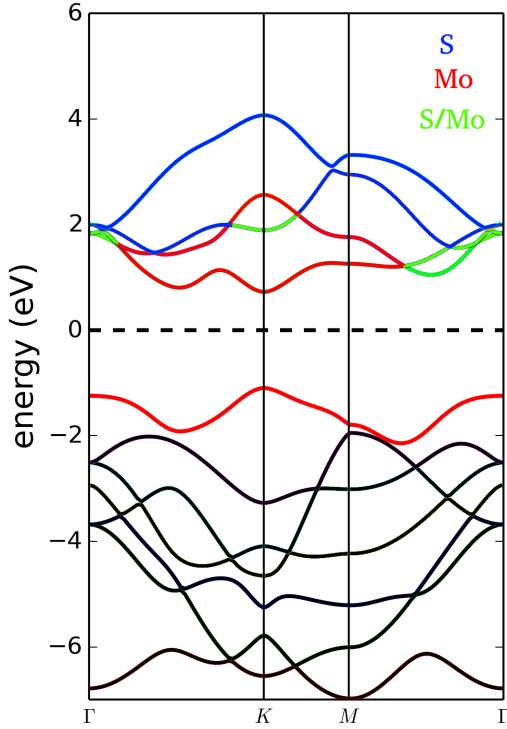
⁶*S.pz-hgh.UPF, Mo.pz-hgh.UPF*

⁷<http://www.quantum-espresso.org>

⁸eng. *joint density of states*



Slika 2: Čelija u recipročnom prostoru sa označenim točkama visoke simetrije.



Slika 3: Band struktura jednoslojnog MoS₂. 0 eV predstavlja fermijeve energiju i sve ostale energije su skalirane s obzirom na nju. Crvenim su označene vrpce koje su većinski molibdenove, plavim sumporove, a zelenim dijelovi koji su podjednako molibdenovi i sumporovi. Crnim su označene vrpce koje nisu analizirane.

tako vidjeti koja energijska vrpca pripada kojoj orbitali. To smo napravili i prikazali također na slici (3). Za brojne efekte poput optičke apsorpcije su nam bitne samo vrpce oko E_F jer skokovi između vrpce ispod E_F nisu dopušteni zbog fermionske prirode elektrona, a skokovi u vrpce energija puno većih od fermijeve zahtijevaju fotone koji su daleko izvan vidljivog spektra pa smo analizirali samo nekoliko vrpca ispod i iznad E_F . Vidimo da je zadnja

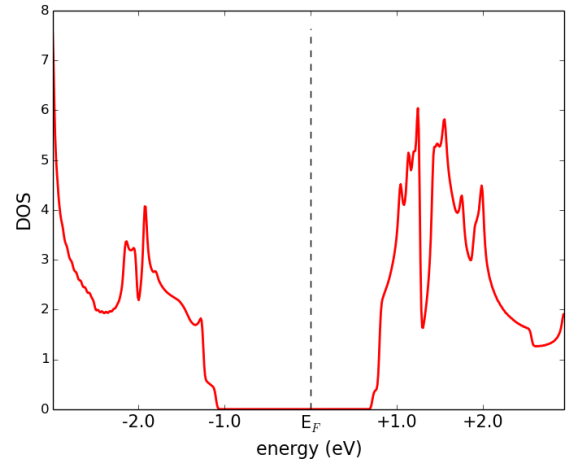
popunjena vrpca molibdenova. Prva i druga prazna vrpca iznad E_F su većinski molibdenove uz dijelove kada su primjese sumporovih orbitala usporedive s molibdenovim (na grafu zeleno). Tek je treća nepopunjena vrpca većinski sumporova. Taj podatak će nam biti važan u razmatranju apsorpcije stoga valja uočiti da je razmak između zadnje popunjene molibdenove i prve nepopunjene sumporove vrpce nešto malo viši od 3 eV⁹.

3.2 DOS i PDOS

DOS¹⁰ je gustoća stanja koja se definira kao:

$$g(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{n, \vec{k} \in \text{1.B.Z.}} \delta(E - E_{n, \vec{k}}). \quad (5)$$

U numeričkim izračunima se delta funkcija aproksimira s gausijanom ili lorencijanom konačne širine. Intuitivnije, $g(E)dE$ nam daje broj stanja u rasponu energija od E do $E + dE$.



Slika 4: Gustoća stanja jednoslojnog MoS₂. E_F označava nivo fermijeve energije (crtkana vertikalna linija) i sve ostale energije su skalirane prema njoj.

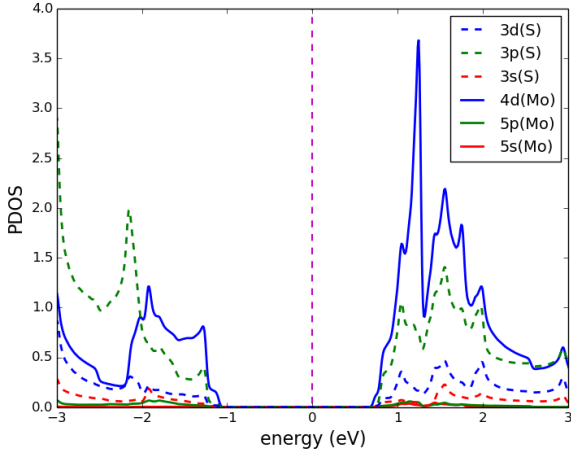
Slika (4) nam prikazuje numerički dobivenu gustoću stanja u ovisnosti o energiji. Vidimo da je ona jednaka nuli oko fermijeve energije i širina tog dijela sa $g(E) = 0$ je 1.8 eV što je upravo veličina energijskog gapa u band strukturi na slici (3).

Ukupnu gustoću stanja $g(E)$ možemo razložiti na gustoće stanja pojedinih orbitala kako bi smo vidjeli

⁹Točnije oko 3.3 eV.

¹⁰eng. *density of states*

njihove doprinose. Tako prikazana gustoća stanja zove se PDOS ¹¹ i možemo je vidjeti na slici (5).



Slika 5: *Gustoća stanja jednoslojnog MoS₂ razložena na gustoće stanja pojedinih orbitala molibdena i sumpora. E_F označava nivo fermijeve energije (crtkana vertikalna linija) i sve ostale energije su skalirane prema njoj.*

Zanimljivo je primijetiti postojanje sumporove d orbitale koja je u običnom sumporu naravno prazna. Naime zbog spoja sa molibdenom, dešava se da elektroni malim djelom popune i tu orbitalu. Najveći doprinos gustoći stanja daju molibdenova d i sumporova p orbitala.

Kod proučavanja optičkih svojstava, parcijalna gustoća stanja (PDOS) nam je uvelike korisnija od ukupne gustoće stanja. Apsorpcija fotona odvija se na račun skoka elektrona u stanje više energije. Iako je to dosta složeniji proces, već znajući samo PDOS možemo na prste predvidjeti ponašanje apsorpcije. Sa slike (5) vidimo da će apsorpcija za energije fotona manje od 1.8 eV biti nula jer elektroni iz nižih vrpce nemaju viših stanja u koja bi skočili. Tek za fotonske energije veće od 1.8 eV elektroni će moći skakati u viša stanja pa će apsorpcija rasti. Prema vrhovima najbližim E_F vidimo da će značajniji prijelazi iz popunjene molibdenove d orbitale (plava puna linija) u praznu sumporovu p orbitalu (crtkana zelena linija) biti tek za energije više od 2.3 eV. Prijelazi iz pune sumporove p orbitale u molibdenovu d orbitalu postaju značajniji za 2.5 eV nadalje.

¹¹eng. *partial density of states*

3.3 Optička svojstva

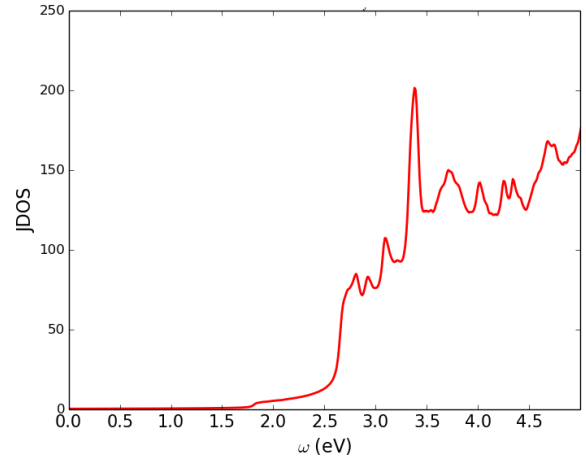
Važna veličina kod teorijskih razmatranja optičkih svojstava materijala je JDOS¹² koja se definira kao:

$$g_J(\omega) = \sum_{\vec{k}, n, m} (f_{n, \vec{k}} - f_{m, \vec{k}}) \delta(E_{n, \vec{k}} - E_{m, \vec{k}} - \omega) \quad (6)$$

gdje je $f_{n, \vec{k}}$ Fermi-Dirac distribucija elektrona vrpce n u točki \vec{k} :

$$f_{n, \vec{k}} = \frac{1}{e^{(E_{n, \vec{k}} - E_F)/k_B T} + 1}. \quad (7)$$

Ono šta radi $g_J(\omega)$ je brojanje koliko mogućih prijelaza ima za određenu energiju fotona ω . Apsorpcija je proporcijalna broju mogućih prijelaza, odnosno $\alpha(\omega) \sim g_J(\omega)$.



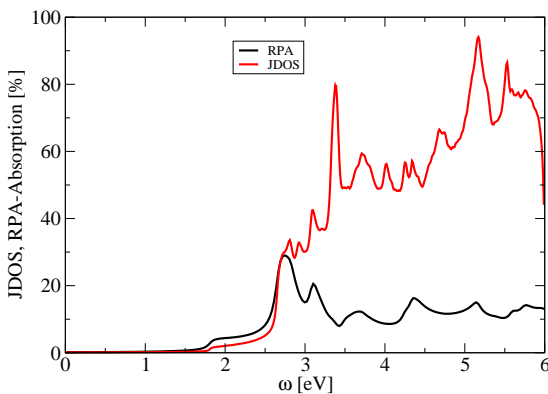
Slika 6: *JDOS u ovisnosti o energiji fotona ω za parametre: fermijeva energija E_F=0.555 eV, temperatura T=0 K.*

Na slici (6) je prikazan dobiveni rezultat. Vidimo da je JDOS, a time i apsorpcija, nula do 1.8 eV kako smo i prije predvidjeli iz gustoće stanja i band strukture. Iznad 2.5 eV krivulja počinje oštrije rasti i to je u skladu sa razmatranjima o preskocima iz sumporovih u molibdenove vrpce iz prošlog poglavlja. Također uočavamo da je najviši vrh na 3.35 eV što smo bili i diskutirali u poglavlju (3.1) kada smo pričali o band strukturi na slici (1) i da su valentna molibdenova i prva vodljiva većinski sumporova vrpca udaljeni upravo za oko 3.3 eV.

¹²eng. *joint density of states*

Usporedba sa RPA¹³

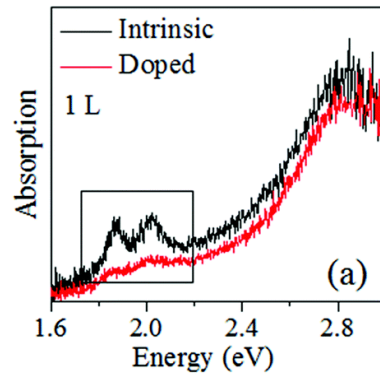
Gore dobiven rezultat (slika(6)) je sadržavao samo informaciju o tome koliko ima preskoka iz neke vrpce u bilo koju drugu no ne i da li su ti preskoci dozvoljeni. Da bi dobili potpuniju informaciju o apsorpciji, moramo uključiti i matrične elemente interakcije koja dozvoljava ili pak zabranjuje određene preskoke. Svaki preskok iz n -te u m -tu vrpcu za određeni \vec{k} ćemo dakle množiti sa matričnim elementom $\langle \vec{k}, n | \hat{H}' | \vec{k}, m \rangle$ gdje je \hat{H}' hamiltonijan interakcije. To je provedeno RPA računom¹⁴ i za usporedbu prikazano na slici (7).



Slika 7: Usporedba JDOS-a (crveno) i apsorpcije (crno) računane RPA-om koji uključuje i matrične elemente interakcije za svaki preskok. Sve jedinice su pretvorene u (apsorbirana elektromagnetska energija) / (upadni tok elektromagnetske energije) pa će na ordinati bit postotci.

Vidimo da se grafovi ne slažu za sve vrijednosti energije ω , no to je i očekivano. Do 2.8 eV grafovi se dosta dobro slažu što znači da matrični elementi EM interakcije krenu igrati veliku ulogu tek nakon 2.8 eV blokirajući određene preskoke koji su zabranjeni dipolnim matričnim pravilom.

Na slici (8) možemo vidjeti eksperimentalno dobivenu apsorpciju. Prikazana su dva grafa, jedan za intrinzični, a drugi za dopirani MoS₂. Dva mala vrha oko 2 eV predstavljaju egzitone koji nisu bili tema našeg rada. Ostatak grafa se odlično slaže sa našim dobivenim teorijskim rezultatima.



Slika 8: Eksperimentalno mjerena apsorpcija. Crvena linija je rezultat za dopirani, a crna za intrinzični jednoslojni MoS₂. Preuzeto iz [9]

4 Zaključak

DFT je jedan od najmoćnijih i najbržih alata za tretiranje mnogočestičnih problema. Njime smo analizirali elektronsku strukturu jednoslojnog MoS₂. Pošto je nedopirani MoS₂ poluvodič, dobili smo band gap veličine 1.814 eV koji se odlično slaže sa eksperimentalnih 1.8 eV. Band struktura je detaljno analizirana i prikazan je rastav vrpce na molibdenove ili sumporove. Dobivena gustoća stanja i parcijalne gustoće stanja slažu se sa rezultatima analize energijskih vrpce, tako da vidimo isti gap od 1.8 eV i slične relativne udjele molibdena odnosno sumpora u vrpcama na određenim energijama. Dobiven je i JDOS koji se slaže sa analizama rezultata u ranijim poglavljima. Usporedbom JDOS-a i apsorpcije računane RPA metodom vidjeli smo da veći utjecaj matričnih elemenata interakcije dolazi tek iznad 2.8 eV smanjivši vjerojatnosti preskoka i time samu apsorpciju. Usporedivši apsorpciju dobivenu numeričkim putem s eksperimentalno dobivenom apsorpcijom zaključujemo da se rezultati odlično slažu.

5 Zahvale

Ovaj seminar izrađen je na Zavodu za teorijsku fiziku kondenzirane tvari na Fizičkom odsjeku PMF-a pod vodstvom doc. dr. sc. Vite Despoje. Zahvaljujem se mentoru Viti na svim korisnim savjetima, prenesenom znanju i na vremenu uloženom u nastanak ovog rada.

¹³eng. *random phase approximation*

¹⁴RPA račun nije bio tema ovog seminara, već služi kao provjera dobivenih rezultata i dodatno pojašnjenje ponašanja apsorpcije

Literatura

- [1] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. and Heinz, T. F., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010)
- [2] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, *Phys. Rev. B* **84**, 153402 (2011)
- [3] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011)
- [4] A. Ramasubramaniam, *Phys. Rev. B* **86**, 115409 (2012)
- [5] P. Giannozzi et al., <http://www.quantum-espresso.org>
- [6] P. Hohenberg i W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys.Rev.* **136**, B864–B871 (1964)
- [7] W. Kohn i L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys.Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965)
- [8] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1996)
- [9] Krishna P. Dhakal, Dinh Loc Duong, Jubok Lee, Honggi Nam, Minsu Kim, Min Kan, Young Hee Lee a,b and Jeongyong Kim, *Nanoscale* **6**, 13028 (2014)
- [10] M.S.Dresselhaus, *Optical Properties of Solids*