

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ В ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОНОСЛОЕ MoS_2 НА КВАРЦЕ

Н. Л. Мацко, Д. А. Шохонов¹, В. А. Осипов

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

В рамках DFT изучается комбинационное рассеяние (КР) в монослое MoS_2 на кварцевой подложке. Рассматриваются несколько типов интерфейса $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$, которые могут реализовываться на практике. Первый тип интерфейса соответствует случаю «плотной» поверхности SiO_2 . Далее рассматриваются интерфейсы с различными дефектами и шероховатостями на поверхности кварца, а также интерфейс при наличии химических связей S-O. Расчеты показывают, что в случае ван-дер-ваальсова взаимодействия подложка слабо влияет на КР в MoS_2 , за исключением некоторых случаев с ярко выраженными дефектами поверхности на SiO_2 . Влияние подложки при наличии химических связей S-O проявляется гораздо сильнее, приводя к заметному расщеплению и смещению E и A пиков КР в монослое MoS_2 .

In the framework of DFT, Raman scattering in a MoS_2 monolayer on a quartz substrate is studied. Several types of $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ interfaces that can be realized in practice are considered. The first type of interface corresponds to the case of a “dense” SiO_2 surface. Interfaces with various defects and roughness on the quartz surface are considered, as well as an interface with S-O chemical bonds. Calculations show that in the case of van der Waals interaction, the substrate in general weakly affects Raman scattering in MoS_2 . The influence of the substrate in the presence of S-O chemical bonds is much stronger, leading to a noticeable splitting and shift of the E and A Raman peaks in the MoS_2 monolayer.

PACS: 44.25.+f; 44.90.+c

ВВЕДЕНИЕ

Двумерные системы, представляющие собой монослой дихалькогенида переходных металлов MX_2 , где M обозначает металл, а X — атом халькогена, представляют большой интерес для оптоэлектронных устройств, полевых транзисторов, элементов памяти и прочего из-за своих электронных свойств [1]. Обычно полагается, что монослой MX_2 связан с подложкой, например SiO_2 , слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Влиянием подложки на свойства MX_2 пренебрегается. Однако при получении систем MX_2/SiO_2 методом высокотемпературного синтеза, например CVD, могут

¹E-mail: shohonov@theor.jinr.ru

возникать химические связи X-O [2]. В таком случае влияние подложки на свойства монослоя MX_2 становится существенным, и возникает задача адекватного описания такого влияния. Одним из наиболее распространенных экспериментальных инструментов по изучению систем MX_2 на различных подложках является спектроскопия комбинационного рассеяния [3]. В работе [4] было показано, что спектр КР монослоя MoS_2 изменяется подложкой, однако общего теоретического исследования влияния подложки на спектры комбинационного рассеяния в системах MX_2 /подложка не проводилось. В настоящей работе в рамках DFT-подхода рассматриваются различные интерфейсы между монослоем MoS_2 и подложкой SiO_2 и анализируются получающиеся спектры КР. Расчеты показывают, что при взаимодействии Ван-дер-Ваальса влияние подложки на спектр комбинационного рассеяния MoS_2 в основном незначительно, в то время как при образовании химических связей S-O влияние подложки приводит к существенным изменениям в спектре КР MoS_2 .

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты DFT проводились с использованием кода Quantum Espresso (QE) [5]. Фононные возбуждения и спектры КР находились методом density functional perturbation theory (DFPT). Колебательный спектр системы определялся как собственные значения динамической матрицы:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} - \omega^2 \right| = 0, \quad (1)$$

где $E(R)$ — энергия системы; R_I и M_I — координаты и массы ионов; ω — собственные фононные частоты. Из теоремы Гельмана–Фейнмана может быть найдена производная полной энергии системы с волновой функцией Ψ_λ по параметру λ :

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle. \quad (2)$$

Если параметр λ — смещения ионов, можно записать

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R_I} = \int \rho_R(r) \frac{\partial V_{R,r}^{i-\text{el}}}{\partial R_I} dr + \frac{\partial E_R^{i-i}}{\partial R_I}, \quad (3)$$

$$V_{R,r}^{i-\text{el}} = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r - R_I|}, \quad E_R^{i-i} = \frac{e^2}{2} \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J}{|R_J - R_I|}, \quad (4)$$

где $V^{i-\text{el}}$ — потенциал электрон-ионного взаимодействия; E^{i-i} — энергия ион-ионного взаимодействия; $\rho_R(r)$ — распределение электронной плотности. Дифференцируя (3) еще раз, находим матрицу вторых производных:

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} = \int \frac{\partial \rho_R(r)}{\partial R_J} \frac{\partial V_{R,r}^{i-\text{el}}}{\partial R_I} dr + \int \rho_R(r) \frac{\partial^2 V_{R,r}^{i-\text{el}}}{\partial R_I \partial R_J} dr + \frac{\partial^2 E_R^{i-i}}{\partial R_I \partial R_J}. \quad (5)$$

Помимо равновесной $\rho_R(r)$ в выражении (5) появляется отклик системы на возмущение $\partial\rho_R(r)/\partial R_J$. Дифференцируя плотность $\rho = \psi\psi^*$ и подставляя одноэлектронные волновые функции ψ из линейного порядка теории возмущений, найдем возмущение плотности:

$$\Delta\rho(r) = 2 \sum_n^{\text{occup}} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(r) \psi_m(r) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{\text{KS}} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (6)$$

где ϵ_n — энергия, соответствующая уровню ψ_n , а также:

$$\Delta V_{\text{KS}}(r) = \Delta V_{\text{ext}}(r) + e^2 \int \frac{\Delta\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial V_{xc}}{\partial \rho} \Delta\rho(r). \quad (7)$$

Получим аналог уравнений Кона–Шема (уравнение Штернхаймера):

$$(H_{\text{scf}} - \epsilon_n) |\Delta\psi_n\rangle = -\Delta V_{\text{KS}} |\psi_n\rangle + \sum_{m=1}^{N/2} |\psi_m\rangle \langle \psi_m | \Delta V_{\text{KS}} | \psi_n \rangle. \quad (8)$$

Уравнения (6)–(8) — набор самосогласованных связанных уравнений, из которых может быть найдено значение отклика, поляризуемости системы и т. д. Поляризация в направлении i :

$$P_i = -\frac{4e}{V} \sum_n^{\text{occup}} \langle \psi_n | r_i | \Delta^E \psi_n \rangle = -\frac{4e}{V} \sum_n^{\text{occup}} \sum_m^{\text{unocc}} \frac{\langle \psi_n | [\hat{H}_{\text{scf}}, \hat{r}_i] | \psi_m \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \langle \psi_m | \Delta^E \psi_n \rangle. \quad (9)$$

При этом $P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j$, где α_{ij} — поляризуемость системы. Зная поляризуемость α_{ij} , в итоге получаем интенсивность КР:

$$I_k^{\text{Raman}} = \sum_{ij} \left| \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial R_k} \right|^2. \quad (10)$$

Отметим одну особенность. Используя (9), можно показать, что $P_\alpha \sim (\epsilon_c - \epsilon_v)^{-3}$, где $\epsilon_c - \epsilon_v$ соответствует значению запрещенной электронной щели в системе [6]. Когда значение запрещенной щели мало, расчет P_α требует высокой плотности k -точек в зоне Бриллюэна. При этом необходимая плотность k -точек может оказаться существенно больше, чем требуется для стандартного самосогласованного расчета DFT. В рассмотренных интерфейсах MoS₂/SiO₂ при наличии химических связей S–O величина запрещенной щели составляет 0,1 эВ и менее, что требует увеличения количества k -точек в расчете DFPT. В свою очередь, это делает затруднительным расчет в крупных сверхячейках. Чтобы преодолеть это ограничение, мы использовали пассивацию поверхности SiO₂, противоположной интерфейсной, атомами водорода. Это позволяет сместить химический потенциал, получая значение щели в районе 0,3–0,4 эВ, и использовать для расчета DFPT k -сетку $3 \times 3 \times 3$, как и в самосогласованном расчете DFT.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОНОСЛОЕ MoS_2 НА ПОДЛОЖКЕ SiO_2

Колебательные моды монослоя MoS_2 в системе $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ зависят в том числе от структуры поверхности подложки SiO_2 . Мы рассматриваем три различных типа поверхности SiO_2 , которые могут быть реализованы в экспериментальных условиях. Первый тип соответствует так называемой «плотной» поверхности. Известно, что поверхность реального кристалла всегда претерпевает реконструкцию, что означает смещение положения атомов в приповерхностных слоях относительно позиций в случае объемного кристалла. Для кристалла SiO_2 равновесным является состояние «плотной» поверхности [7]. Следующий тип интерфейса $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ соответствует поверхности SiO_2 «с дефектами». Здесь мы рассматриваем ситуацию, когда поверхность SiO_2 не полностью реконструирована, на небольших участках поверхности не произошла перестройка атомной структуры и состояние «плотной» поверхности не было достигнуто. Также рассматривался случай с дефектом в виде шероховатости поверхности SiO_2 . Последний тип интерфейса содержит химические связи между атомами серы в MoS_2 и атомами кислорода в SiO_2 .

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния монослоя MoS_2 , рассчитанные для трех типов поверхности SiO_2 : «плотная» поверхность, поверхность с дефектом в виде шероховатости и интерфейс с химическими связями S-O. В случае «плотной» поверхности (рис. 1, а) влияние подложки минимально, спектр КР в MoS_2 практически не отличается от спектров в свободном монослое, демонстрируя две основные моды E_{2g}^1 и A_{1g} [8]. Для поверхности SiO_2 с дефектами взаимодействие MoS_2 и SiO_2 по-прежнему ван-дер-ваальсова типа, влияние подложки на КР в MoS_2 весьма умеренно. На рис. 1, б показано КР в монослое MoS_2 над поверхностью SiO_2 с торчащим атомом кремния. Заметно снижение интенсивности A_{1g} пика КР, соответствующего поперечным колебаниям атомов в монослое. В случае образования химических связей S-O на интерфейсе $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ влияние подложки становится наиболее выраженным (рис. 1, в). Колебательные моды в спектре КР MoS_2 расщепляются и появляются дополнительные пики смешанного типа от монослоя MoS_2 и подложки SiO_2 . Соответствующие приведенным КР-спектрам интерфейсы показаны на рис. 2.

Подводя итог, с помощью методов DFT и DFPT исследовано влияние подложки на спектр комбинационного рассеяния монослоя MoS_2 на подложке SiO_2 . Рассмотр-

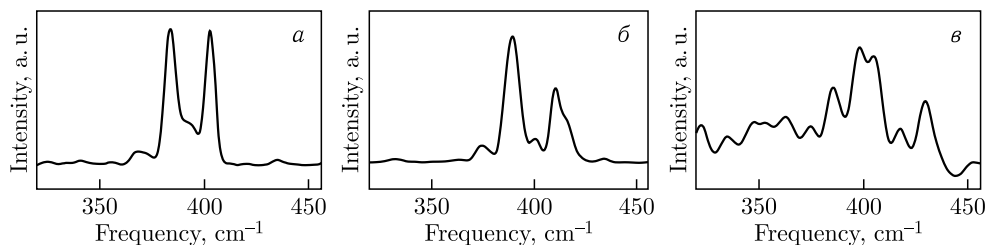


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния для различных интерфейсов в системе $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$. а) Спектр КР в $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ для интерфейса с «плотной» поверхностью SiO_2 . б) Пример спектра КР в $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ для интерфейса с шероховатостью на поверхности SiO_2 . в) Пример спектра КР в $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ для интерфейса с химическими связями S-O

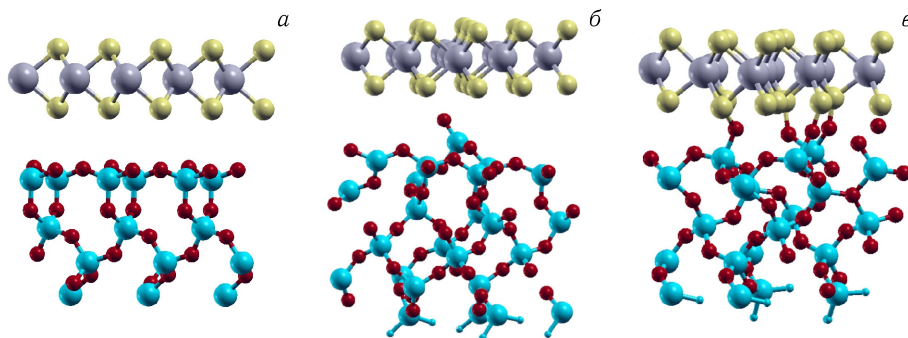


Рис. 2. Интерфейсы $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$, соответствующие спектрам КР на рис.1. а) Интерфейс с «плотной» поверхностью SiO_2 . б) Интерфейс с шероховатостью на поверхности SiO_2 . в) Интерфейс с химическими связями S-O

рены типы интерфейса $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ с «плотной» поверхностью SiO_2 , с поверхностью SiO_2 , содержащей дефекты, а также интерфейс с химическими связями S-O между подложкой SiO_2 и монослоем MoS_2 . Первые два интерфейса демонстрируют слабое влияние подложки на КР в MoS_2 , которое может проявляться в небольшом подавлении интенсивности одного из двух главных пиков — E_{2g}^1 или A_{1g} . Взаимодействие монослой/подложка для этих интерфейсов имеет ван-дер-ваальсов характер. Наиболее заметно влияние подложки — для интерфейса, содержащего химические связи. В спектре появляется много дополнительных пиков, свидетельствующих об интенсивном спаривании колебательных возбуждений подложки и MoS_2 . Хотя описанное рассмотрение эффектов подложки на MoS_2 не является исчерпывающим, оно, по нашему мнению, позволяет выявить основные особенности в спектрах КР для интерфейса типа $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Sh., Ouyang D., Zhang Na, Zhang Yi, Murthy A., Li Yu., Liu Sh., Zhai T. // Adv. Mater. 2023. V. 35. P. 2211855.
2. Sohn W., Kwon K. C., Suh J. M., Lee T. H., Roh K. C., Jang Ho Won // Nano Convergence. 2021. V. 8. P. 11.
3. Li H., Zhang Q., Yap C. C. R., Tay B. K., Edwin T. H. T., Olivier A., Baillargeat D. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1385–1390.
4. Buscema M., Steele G. A., van der Zant H. S. J., Castellanos-Gomez A. // Nano Res. 2014. V. 7, No. 4. P. 561–571.
5. Giannozzi P. et al. Quantum Espresso: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
6. Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73.
7. Malyi O. I., Kulish V. V., Persson C. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 55599.
8. Molina-Sanchez A., Wirtz L. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 155413.

Получено 31 октября 2024 г.