

Mehr als MoS₂: zweidimensionale Edelmetalldichalkogenide**

Pere Miró,* Mahdi Ghorbani-Asl und Thomas Heine*

Abstract: Die Struktur und elektronische Struktur von schichtförmigen Edelmetalldichalkogeniden MX_2 mit Edelmetallatomen M (Pt und Pd) und Chalkogenatomen X (S, Se und Te) wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie und periodischen Randbedingungen untersucht. Die MS_2 -Monolagen sind Halbleiter mit indirekter Bandlücke, während die analogen MS_2 - und MT_2 -Systeme eine signifikant geringere Bandlücke aufweisen und sogar metallisch bzw. halbmetallisch sein können. Unter mechanischer Ausdehnung werden die MX_2 -Materialien Halbleiter mit quasi-direkter Bandlücke. Die mechanische Deformation und die elektronischen Transporteigenschaften dieser Materialien weisen auf potenzielle Anwendungen im Bereich der Nanoelektronik mit flexiblen Materialien hin.

Während der ersten Jahrzehnte des 20. Jahrhunderts schlussfolgerten Wissenschaftler, dass zweidimensionale (2D) Materialien nicht existieren können.^[1,2] Dies wurde dadurch begründet, dass diese Materialien thermodynamisch instabil seien und daher bei endlichen Temperaturen nicht existieren. Diese Argumente beruhten auf dem Effekt thermischer Fluktuationen, die man experimentell in dünnen Filmen beobachtete.^[3] Entgegen aller Erwartungen konnten Novoselov und Geim im Jahre 2004, durch Benutzung von Klebeband, das erste 2D-Material isolieren – einzelne atomdünne Graphenschichten.^[4,5] Diese Entdeckung war der Startpunkt eines neuen Fachgebiets, in dem die Synthese von vielen neuen 2D-Materialien während des letzten Jahrzehnts gelang.^[6–11]

Obwohl Nanostrukturen aus schichtförmigen Übergangsmetallchalkogeniden (TMC) schon bekannt waren und über einen langen Zeitraum untersucht worden sind, entwickelt sich die Forschung zu diesem Thema heute sehr schnell weiter, befördert durch die einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sich von denen anderer 2D-Materialien wie Graphen unterscheiden.^[10] Zum Beispiel sind komplexe Materialveränderungen des Graphens nötig, um die zur Anwendung als Transistor nötige Bandlücke zu

schaffen. Dagegen sind viele TMC von Natur aus Halbleiter.^[12] Daher war es möglich, für diese Materialien ein breit gefächertes Anwendungspotenzial zu demonstrieren, z. B. in Elektronik, Optoelektronik, Photovoltaik und Katalyse.^[13–15] Trotzdem gibt es immer noch viele TMC, die weitgehend unerforscht sind, und ein tiefes Verständnis dieser Systeme ist nötig, um sie weiterzuentwickeln und schlussendlich anwenden zu können.

Die schichtförmige Kristallstruktur der Edelmetall-TMC ist seit den Arbeiten von Grønvold et al. und Kjekshus et al. zu $PdS_2/PdSe_2$ bzw. $PtS_2/PtSe_2$ bekannt.^[16–18] Die elektronische Struktur der Platinchalkogenide wurde in den 1970er Jahren kontrovers debattiert, wobei geschlussfolgert wurde, dass Platinulfid und -selenid halbleitende TMC sind.^[19]

Die Delaminierung und anschließende Anwendung dieser Materialien steht noch am Anfang, da die Kosten der Edelmetalle die großskalige Anwendung beschränkt. Für Monolagen sind die Materialkosten jedoch insignifikant und sollten die Nutzung in spezifischen nanoelektronischen Anwendungen, z. B. in TMC-basierten Kontakten oder Transistoren, nicht einschränken.

Wir berichten hier über die elektronische Struktur und Leitfähigkeit dieser Materialien als Einzel- und Doppelschichten sowie über den Einfluss der Dehnung auf diese Eigenschaften. Wir haben schichtförmige TMC mit der allgemeinen Formel MX_2 berücksichtigt, wobei M ein Edelmetall (Pd oder Pt) und X ein Chalkogenid (S, Se und Te) bezeichnen (Abbildung 1). Obwohl Nickel kein Edelmetall ist und keine Schichtmaterialien als TMC bildet, wurde es in diese Studie aufgenommen, da für einige 3D-Materialien unter bestimmten Voraussetzungen eine Transformation in die 2D-Form beobachtet wurde.^[20]

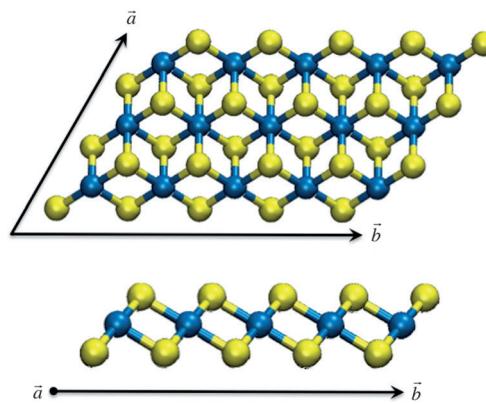


Abbildung 1. Aufsicht und Seitenansicht der untersuchten Übergangsmetalldichalkogenid-Strukturen (MX_2). Farbcodierung: Metallzentrum ($M = Ni, Pd$ oder Pt) in blau und Chalkogenid ($X = S, Se$ oder Te) in gelb.

[*] Dr. P. Miró, M. Ghorbani-Asl, Prof. Dr. T. Heine
School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen
28759 Bremen (Deutschland)
E-Mail: p.miro@jacobs-university.de
t.heine@jacobs-university.de

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (HE 3543/18-1), die Europäische Kommission (FP7-PEOPLE-2009-IAPP QUASINANO, GA 251149 und FP7-PEOPLE-2012-ITN MoWSeS, GA 317451) und das ONRG (N62909-13-1-N222 ONR (UK)). Wir danken Dr. Augusto Oliveira und Mohammad Wahiduzzaman für die DFTB-Parameter sowie Nourdine Zibouche für inspirierende Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309280> zu finden.

Für MX_2 -Materialien wurden zwei Polytypen der Kristallstruktur beobachtet: 2O und 1T. In den Einzelschichten ist die 1T-Struktur thermodynamisch bevorzugt und daher Gegenstand dieses Berichts. Ergebnisse zu den weiteren Polytypen finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Schichtstrukturen wurden in Richtung der Schichtstapelung (001) aus dem Festkörper geschnitten (siehe die Hintergrundinformationen für Details der Rechnungen). In Kürze: wir verwenden Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit periodischen Randbedingungen sowie das Dichtefunktional von Perdew, Burke und Ernzerhof und berücksichtigen die London-Dispersionswechselwirkungen (PBE-D). Wir verwenden einen Triple- ζ -Basissatz mit Polarisationsfunktionen (TZP) für alle Atome.^[21,22] Die DFT-D-optimierten Strukturen wurden mithilfe der TB-BJ- und GLLB-SC-Modelle weiter untersucht.^[23,24]

Unsere Berechnungen zeigen, dass alle untersuchten Edelmetalldisulfid-Monolagen Halbleiter mit indirekter Bandlücke von 0.51, 1.11 und 1.75 eV für NiS_2 , PdS_2 bzw. PtS_2 sind (Abbildung 2a). Unsere Ergebnisse zeigen relativ kleine

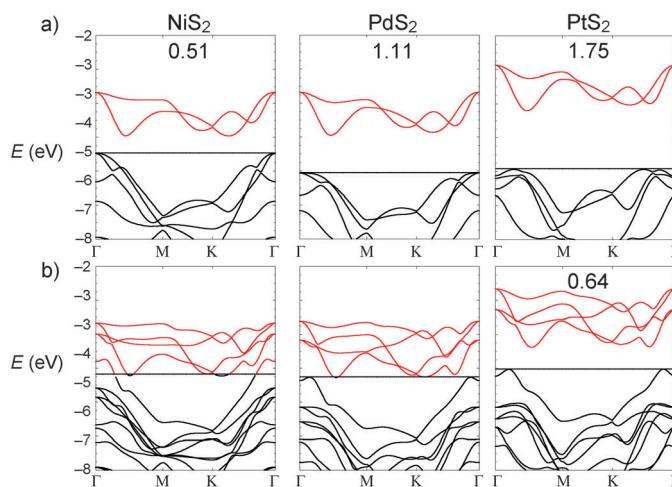


Abbildung 2. Bandstrukturen der untersuchten TMC-Monolagen (a) und TMC-Doppelschichten (b), berechnet mittels DFT/PBE-D, mit Angabe der Bandlücken (in eV). Die horizontalen Linien kennzeichnen die Fermi-Niveaus. Valenz- und Leitungsbänder sind durch schwarze bzw. rote Linien dargestellt.

Bandlücken im Vergleich zu anderen TMC-Halbleitern (mit Ausnahme von PdS_2). Es ist jedoch zu beachten, dass die berechneten Werte für Bandlücken sehr stark von der verwendeten Methode abhängen.^[25–27] Das GLLB-SC-Modellpotential ermöglicht die schnelle Berechnung von Bandlücken mit dem Quasiteilchen-Ansatz und beinhaltet die im PBE-Funktional fehlende Ableitungsunstetigkeit. Dieser Term erhöht die Bandlücken in NiS_2 , PdS_2 und PtS_2 auf 0.79, 1.67 bzw. 2.72 eV, wobei die allgemeine Form der Bänder unverändert bleibt. GLLC-SC-Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von GW-Rechnungen und sind demzufolge auch von den für 2D-Materialien typischen starken exzitonischen Effekten betroffen. Als Konsequenz überschätzen diese Methoden die Bandlücken von TMC.^[28] Da PBE elektronische Bandlücken im Allgemeinen unterschätzt, können wir mit

Sicherheit annehmen, dass die korrekten Werte für die Bandlücken zwischen den PBE und GLLB-SC-Ergebnissen liegen. Damit sollte das TB-BJ-Modell eine gute Näherung für die Bandlücken darstellen, dessen Werte 0.50, 1.17 und 1.90 eV für NiS_2 , PdS_2 bzw. PtS_2 -Monolagen betragen. Die TB-BJ-Ergebnisse bestätigen weiterhin, dass das einfache PBE-Funktional zum Studium dieser Systeme geeignet ist.

Die fundamentale Bandlücke entspricht dem Übergang vom Valenzbandmaximum am Γ -Punkt zum Leitungsbandminimum, das sich in der Mitte zwischen den Γ - und M-Symmetriepunkten befindet (Abbildung 2a). Die einzige Ausnahme ist PtS_2 , wo zwei entartete Bereiche als Valenzbandmaxima auftreten. Die optische (direkte) Bandlücke befindet sich immer in der Mitte zwischen den Γ - und M-Symmetriepunkten und für PtS_2 in unmittelbarer Nähe zu dem Übergang, der mit der indirekten Bandlücke assoziiert ist (Abbildung 2a). Die Bandlücken verringern sich signifikant für die entsprechenden 1T-Doppelschichten. Dabei werden die NiS_2 - und PdS_2 -Doppelschichten metallisch, und die Bandlücke von PtS_2 reduziert sich auf 1.1 eV (Abbildung 2b).^[25]

Die Energie der Wechselwirkung zwischen den Schichten wächst mit steigender Kernladungszahl (Ni, Pd, Pt), wobei die Wechselwirkungsenergien zwischen 45 bis 130 meV pro MX_2 -Einheit betragen, in Übereinstimmung mit Werten von Xu et al.^[29] Die in den Edelmetall-TMC beobachteten vertikalen „Confinement“-Effekte sind analog zu denen, die von WS_2 und MoS_2 bekannt sind, nur stärker ausgeprägt.

Die Ausdehnung und Kompression der Monolagen erzwingt Änderungen der relativen Atomanordnung, wodurch sich auch die elektronische Struktur und weitere Eigenschaften ändern. TMC können starken mechanischen Deformationen ausgesetzt sein, ohne dass die Materialien auseinanderbrechen, da sie sehr flexible X-M-X-Winkel und M-X-Bindungen enthalten. Wir deformierten die untersuchten Materialien uniaxial (entlang \vec{a}) und biaxial (2D-isotrop) um bis zu 10%.^[30] Abbildung 3 zeigt die Veränderung der Bandlücke als Funktion der uniaxialen und biaxialen Deformation der untersuchten MS_2 -Monolagen, berechnet mithilfe des PBE-Funktionalen.

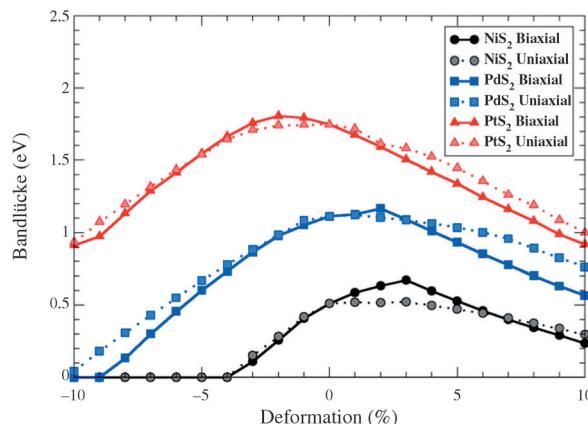


Abbildung 3. Mittels PBE berechnete Bandlücken von NiS_2 , PdS_2 und PtS_2 als Funktion der uniaxialen (gestrichelte Linien) und biaxialen (durchgezogene Linien) Kompression und Ausdehnung.

Im Gleichgewicht sind Edelmetallsulfid-Monolagen indirekte Halbleiter. Unter Zug bewegt sich das Valenzbandmaximum zu einem Punkt der Brillouin-Zone, der in der Mitte zwischen den Symmetriepunkten Γ und M liegt, und die Ausprägung dieses Maximums ist etwa proportional zur Ausdehnung (Abbildung 4).

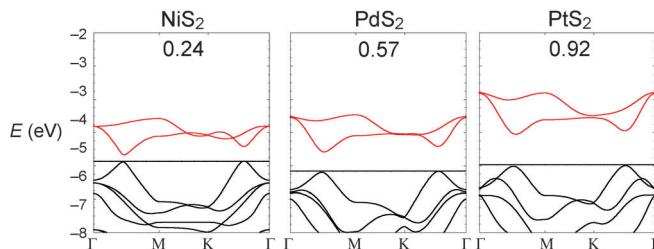


Abbildung 4. Bandstrukturen der untersuchten TMC-Monolagen unter 10% biaxialer Ausdehnung, berechnet mit der DFT/PBE-D-Methode. Die Bandlücke (in eV) ist in jeder Bandstruktur angegeben. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Fermi-Niveaus. Valenz- und Leitungsband sind schwarz bzw. rot dargestellt.

Uniaxiale Kompression oder Ausdehnung dieser Materialien erzeugt eine Reduktion der Bandlücke. Im Gegensatz dazu erhöhen sich die Bandlücken von NiS_2 und PdS_2 zunächst leicht (um 0.15 eV) bei biaxialer Ausdehnung (von 2–3%), bevor sie sich reduzieren. Biaxiale Ausdehnung von PtS_2 führt zur proportionalen Abnahme der Bandlücke. Wir extrapolierten das Verschwinden der Bandlücke unter biaxialer Ausdehnung auf 14% (NiS_2), 18% (PdS_2) und 22% (PtS_2); an diesen Punkten werden die Monolagen metallisch, da Bänder das Fermi-Niveau kreuzen. Weitere Experimente sind nötig, um weitere Erkenntnisse zur Härte und zum Deformationsverhalten dieser Materialien zu erhalten, denn andere TMC zerreißen bei maximal ca. 15% Ausdehnung.^[31] Wir erhalten ähnliche Ergebnisse, wenn die Monolagen gestaucht wurden, jedoch bleibt hier das Valenzbandmaximum am Γ -Punkt, und der Charakter des Leitungsbandes bleibt unverändert. Biaxiale Kompression von NiS_2 - und PdS_2 -Monolagen verringert immer die Bandlücke, nur in PtS_2 wird bei Kompressionen von bis zu 2% eine leichte Erhöhung beobachtet. In allen Fällen wurde eine Änderung von indirekten zu direkten Halbleitern beobachtet. Die Bandstrukturen der gedehnten Materialien zeigen eine Reduktion der benötigten Phonon-Energie für elektronische Anregungen, da sie unter Dehnung zu Halbleitern mit quasi-direkten Bandlücken übergehen (Abbildung 4).

Die Edelmetallselenid-Monolagen weisen ähnliche Bandstrukturen mit kleinen Bandlücken auf, für PdSe_2 und PtSe_2 betragen sie lediglich 0.39 bzw. 1.05 eV. Anderseits sind die Ditelluride Semimetalle (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Keine wesentlichen Änderungen der Bandlücken oder Bandstrukturen konnten festgestellt werden, wenn die Spin-Bahn-Kopplung in den Rechnungen berücksichtigt wurde.

Die Änderungen der Geometrie durch die Deformationen sollten elastisch sein, sodass die Materialien reversibel in

eine lineare Spannungs-Dehnungs-Beziehung (Hooke's Gesetz) zurückkehren können (berechnete Spannungs-Dehnungs-Kurven bis zu 10% Ausdehnung finden sich in den Hintergrundinformationen). In der Tat kehren die Materialien in ihre Gleichgewichtsgeometrien zurück, sobald die Spannung aufgehoben wird. Dies bedeutet, dass wir uns in der elastischen Region befinden und dass diese Materialien sehr dehnbar sind. Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven erhalten wir die Young-Moduln der Materialien. Die Werte, erhalten für uniaxiale und biaxiale Ausdehnungen, finden sich in Tabelle S24. Die uniaxialen Elastizitätsmoduln von NiS_2 -, PdS_2 - und PtS_2 -Monolagen betragen 272, 245 bzw. 335 GPa. Nach unseren Kenntnissen gibt es bisher keine Messungen zu den elastischen Konstanten dieser Materialien. Unsere Ergebnisse sind in der gleichen Größenordnung wie die Elastizitätsmoduln von anderen TMC, z. B. die von MoS_2 (195 GPa) und WS_2 (214 GPa), und damit deutlich unter dem Wert von Graphen (2400 GPa).^[32–34] Biaxiale Deformationen führen zu höheren Elastizitätsmoduln. In allen Fällen ergeben die schwereren Chalkogenidatome die flexibleren Materialien.

Die elektronische Leitfähigkeit der halbleitenden Monolagen wurde selbstkonsistent mithilfe des Nichtgleichgewichts-Greens-Funktions-Formalismus (NEGF) auf Grundlage der dichtefunktionalbasierten „Tight-Binding“-Methode (DFTB) berechnet.^[35–38] Sowohl Kompression als auch Dehnung rufen geringe Änderungen in der Leitfähigkeit der untersuchten Monolagen hervor, und die Hauptcharakteristika der Leitfähigkeitskurve bleiben erhalten (siehe die Hintergrundinformationen). Unsere Ergebnisse zeigen, dass Edelmetall-TMC ihre Leitfähigkeit unter uniaxialer und biaxialer Ausdehnung erhalten.

Edelmetall-dichalkogenid-Monolagen sind Halbleiter mit indirekten Bandlücken. Diese Materialien können durch vertikale „Confinement“-Effekte metallisch werden. Die berechneten Elastizitätsmoduln dieser Materialien sind größer als die von MoS_2 - und WS_2 -Monolagen, jedoch signifikant kleiner als die von Graphen. Dehnungseffekte sind eine Möglichkeit zur Einstellung der Bandlücke, bei der die weiteren Charakteristika des elektronischen Transports unverändert bleiben. Unter mechanischer Ausdehnung reduziert die nötige Phonon-Energie, die für elektronische Anregungen dieser indirekten Hableiter nötig ist. Damit eröffnen sich Perspektiven zur Anwendung dieser Materialien in flexiblen nanoelektronischen Schaltungen. Es sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, um die Eigenschaften dieser Materialien vollständig zu verstehen und für optoelektronische oder nanosensorische Anwendungen zu optimieren. Unsere Arbeitsgruppe untersucht zurzeit Edelmetall-dichalkogenid-Nanoröhren und den Effekt von Dotierungen auf die elektronischen Eigenschaften der hier vorgestellten Materialien.

Eingegangen am 24. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 19. Februar 2014

Stichwörter: 2D-Materialien · Chalkogenide · Edelmetalle · Palladium · Platin

- [1] a) E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics Part I*, Pergamon, Oxford, **1980**; b) L. D. Landau, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics Part II*, Pergamon, Oxford, **1980**.
- [2] a) R. E. Peierls, *Ann. Inst. Henri Poincaré* **1935**, 5, 177; b) R. E. Peierls, *Helv. Phys. Acta* **1934**, 7, 81.
- [3] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, 438, 197.
- [6] D. Pacile, J. C. Meyer, C. O. Girit, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92.
- [7] J. C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2009**, 9, 2683.
- [8] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, 331, 568.
- [9] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 263.
- [10] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 699.
- [11] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 934.
- [12] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 136805.
- [13] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, Berlin, **1996**.
- [14] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2004**, 224, 94.
- [15] S. Gemming, G. Seifert, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 21.
- [16] F. Grønvold, E. Rost, *Acta Chem. Scand.* **1956**, 10, 1620.
- [17] A. Kjekshus, F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 1767.
- [18] F. Grønvold, H. Haraldsen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 1879.
- [19] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1969**, 18, 193.
- [20] C. Tusche, H. L. Meyerheim, J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 26102.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [22] ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Niederlande, <http://www.scm.com>.
- [23] M. Kuisma, J. Ojanen, J. Enkovaara, T. T. Rantala, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 115106.
- [24] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 226401.
- [25] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 245213.
- [26] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 136805.
- [27] W. Li, C. F. J. Walther, A. Kuc, T. Heine, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 2950.
- [28] M. Kuisma, J. Ojanen, J. Enkovaara, T. T. Rantala, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 115106.
- [29] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3766.
- [30] Die Kompression einer freien Monolage ist hypothetisch, da das Material sich in senkrechter Richtung zur 2D-Kristallfläche verbiegen würde.
- [31] I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, V. Ivanovskaya, T. Heine, G. Seifert, I. Wiesel, H. D. Wagner, R. Tenne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 523.
- [32] M. Ghorbani-Asl, S. Borini, A. Kuc, T. Heine, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 235434.
- [33] P. Miró, M. Ghorbani-Asl, T. Heine, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5366.
- [34] J.-U. Lee, D. Yoon, H. Cheong, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4444.
- [35] D. S. Fisher, P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 6851.
- [36] M. P. L. Sancho, J. M. L. Sancho, J. Rubio, *J. Phys. F* **1985**, 15, 851.
- [37] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge/New York, **2005**.
- [38] M. Wahiduzzaman, A. F. Oliveira, P. Philipsen, L. Zhechkov, E. van Lenthe, H. A. Witek, T. Heine, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 4006.