

مطالعه‌ی طیف اتلاف انرژی لبه‌های K و $L_{2,3}$ اتم سولفور در تک‌لایه‌های MS_2 ($M=Ta, Nb, V$)

بر پایه‌ی محاسبات اصول اولیه

نوری، طاهره؛ نجاتی‌پور، هاجر؛ دادستانی، مهرداد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان

چکیده

در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از روش موج تخت به‌ساخته‌ی خطی با پتانسیل کامل (FPLAPW)، طیف‌های اتلاف انرژی نزدیک لبه‌های K و $L_{2,3}$ اتم سولفور در ساختار تک‌لایه‌های گروه پنج دی‌سولفید فلزات واسطه MS_2 ($M=Ta, Nb, V$) در دو فاز هشت‌وجهی (1T) و لوزی‌گون (2H) بررسی شده است. این مواد در هر دو فاز دارای خاصیت فلزی هستند. محاسبات حاضر نشان می‌دهد که بیشینه‌ی غالب در لبه‌ی K اتم سولفور در هر دو فاز ناشی از انتقال به نوارهای اشغال‌نشده‌ی d است. بعلاوه، بیشینه‌های پهن در هر دو لبه ناشی از انتقال به نوارهای sp هستند. درطیف‌های مربوط به لبه‌ی K اتم سولفور در فاز 2H، شدت ساختار طیفی اول در مقایسه با ساختار دوم قابل چشم‌پوشی است، در حالیکه در فاز 1T از TaS_2 به NbS_2 شدت ساختار اول در حال افزایش بوده و در VS_2 از ساختار اول فزونی می‌گیرد. مقایسه‌ی طیف‌های لبه‌ی $L_{2,3}$ در دو فاز مورد مطالعه نشان می‌دهد که شکافتگی انرژی بین حالات $t_{2g}-e_g$ در فاز 1T بیشتر از فاز 2H است. این شکافتگی از Ta به V ، افزایش و از انبوه به تک‌لایه کاهش می‌یابد.

The study of electron energy loss near sulfur K and $L_{2,3}$ edges of layered MS_2 ($M= Ta, Nb, V$) from first principles calculations

Nouri, Tahereh; Nejatipour, Hajar; Dadsetani, Mehrdad

Faculty of science, Department of Physics, Lorestan University, Khoramabad, Lorestan

Abstract

In the frame of the density functional theory (DFT) based on full-potential linearized augmented plane wave method (FPLAPW), the electron energy loss near sulfur K and $L_{2,3}$ edge structures of group V layered transition metal disulfides MS_2 ($M= Ta, Nb, and V$) in octahedral (1T) as well as trigonal prismatic (2H) structures have been studied. These materials in both phases have metallic property. Our calculations show that the most dominant peak in sulfur K edge ELNES spectra originates from unoccupied d bands. Broad peaks in both sulfur K and $L_{2,3}$ edges are due to the metal sp bands. In sulfur K edge spectra of materials in 2H phase, the contribution of first peak compared to second one (with highest intensity) is negligible, while in 1T phase from TaS_2 to NbS_2 , the intensity of first peak is getting increased until exceeds the second one in VS_2 . The comparison of the $L_{2,3}$ edge spectra shows that the energy splitting between $t_{2g}-e_g$ states of 1T phase is larger than 2H phase. This splitting increases from Ta to V, and it decreases from the bulk to monolayer.

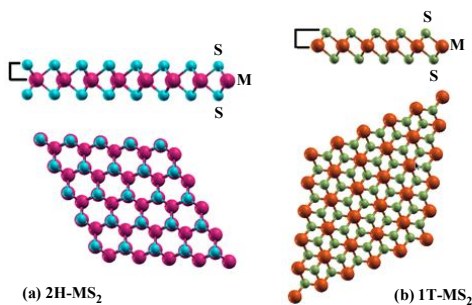
PACS No. 71.15, 71.20, 73.20, 78.20.

مقدمه

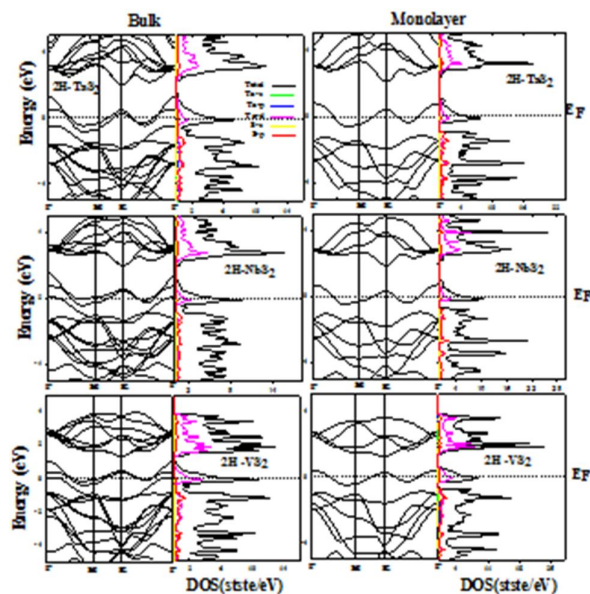
کاتالیست، استفاده در اپتوالکترونیک، فوتوولتائیک و ... می‌شود [۲۰]. طیف اتلاف انرژی الکترون در نزدیکی ساختار لبه یکی از روش‌های طیف‌سنجی قدرتمند در استخراج خواص ساختاری مواد و از جمله این ترکیبات است [۳] که باعث حصول اطلاعات الکترونی و نیز ساختاری در مقیاس اتمی می‌شود. بالین‌وجود، طیف اتلاف انرژی الکترونی نزدیک ساختار لبه برای تک‌لایه‌های

گروه پنجم تک‌لایه‌های دی‌سولفید فلزات واسطه با فرمول MS_2 ($M=Ta, Nb, V$) دارای ساختاری لایه‌ای بصورت S-M-S هستند که در آن اتم‌های فلزات واسطه (M) در بین دو صفحه متشکل از اتم‌های سولفور (S) محصور شده اند. هندسه‌ی دوبعدی این مواد و خواص منحصربه‌فردشان منجر به کاربرد آنها بعنوان

شده است. در فاز ۲H، ساختارهای انبوه نسبت به تک‌لایه‌های متناظرشان دارای نوارهای بیشتری هستند. بعلاوه، در روی سطح فرمی تک‌لایه‌ها در این فاز تنها یک نوار وجود دارد که در ساختارهای انبوهی متناظر به سه نوار شکافته میشوند. برای فاز ۱T در هر دو حالت تک‌لایه و انبوه، تعداد نوارها در بازه انرژی نشان‌داده شده و نیز در سطح فرمی یکسان است.



شکل ۱: نمای جانبی (شکل‌های بالا) و بالایی (شکل‌های پایین) تک‌لایه‌های دی‌سولفید فلزات واسطه در دو فاز ۱T (راست) و ۲H (چپ)



شکل ۲: ساختار نواری تک‌لایه (راست) و انبوهی (چپ) دی‌سولفید فلزات واسطه MS_2 ($M = Ta, Nb, V$) در فاز ۲H.

در شکل‌های ۴ و ۵ طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبه‌ی K اتم سولفور برای تک‌لایه‌های MS_2 ($M = Ta, Nb, V$) نشان داده شده است. به‌دلیل کمبود اطلاعات نظری و تجربی موجود در این زمینه و نیز از آنجایی که طیف جذبی پرتو X در نزدیکی ساختار لبه متناظر با طیف اتلاف انرژی در نزدیکی ساختار لبه است،

دی‌سولفید فلزات واسطه بصورت آزمایشگاهی بررسی نشده و تنها مطالعه‌ی انجام‌شده در این زمینه طیف اتلاف انرژی نزدیک لبه‌های K و $L_{2,3}$ اتم سولفور در ساختار تک‌لایه‌های ($M = Mo, W, Re$) MS_2 است [۴]. در مطالعه‌ی حاضر به بررسی طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبه K و $L_{2,3}$ تک‌لایه‌ی دی‌سولفید گروه پنجم فلزات واسطه MS_2 ($M = Ta, Nb, V$) می‌پردازیم، و طیف‌های حاصل را با تنها نتیجه‌ی تجربی موجود برای انبوهی این مواد که با استفاده از طیف‌سنجی جذب پرتو X اندازه‌گیری شده است [۵]، مقایسه می‌نماییم.

روش محاسبات

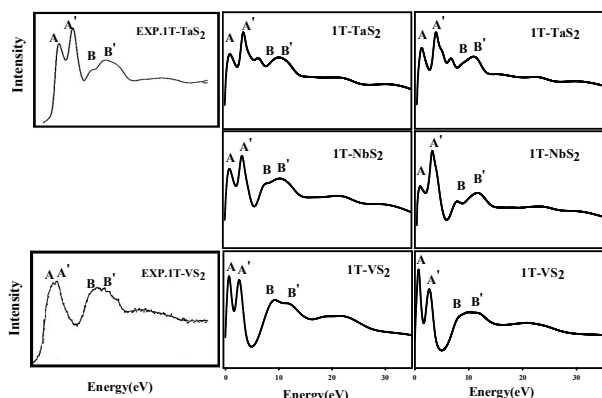
تک‌لایه‌های دی‌سولفید فلزات واسطه در تقارن‌های ۱T و ۲H به‌ترتیب به گروه‌های فضایی $P3m1$ و $P3/mmc$ تعلق دارند. در فاز ۲H، هر یاخته‌ی واحد دارای دو اتم فلز واسطه و چهار اتم سولفور، و در فاز ۱T، هر یاخته‌ی واحد دارای سه اتم شامل یک فلز واسطه و دو اتم سولفور است.

محاسبات انجام شده بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و با روش موج تخت به‌ساخته‌ی خطی با پتانسیل کامل، اجرا شده در کد WIEN2k است. مشخصه‌های ساختاری همه‌ی ترکیبات شامل ابعاد a و c و پارامتر درونی z با معیار همگرایی نیروی وارد بر اتم کمتر از 0.5 mRy/a.u. بهینه شده‌اند. شبکه‌ی فضایی وارون برای ساختارهای انبوه و تک‌لایه‌ی مورد بررسی به ترتیب به $16 \times 16 \times 3$ و $16 \times 16 \times 1$ همگرا شده‌اند. از تقریب شیب تعمیم‌یافته برای محاسبه‌ی انرژی تبادلی-همبستگی و نیز از 20 \AA خلاء برای اجتناب از برهم‌کنش بین لایه‌ها استفاده شده است.

نتایج و بحث

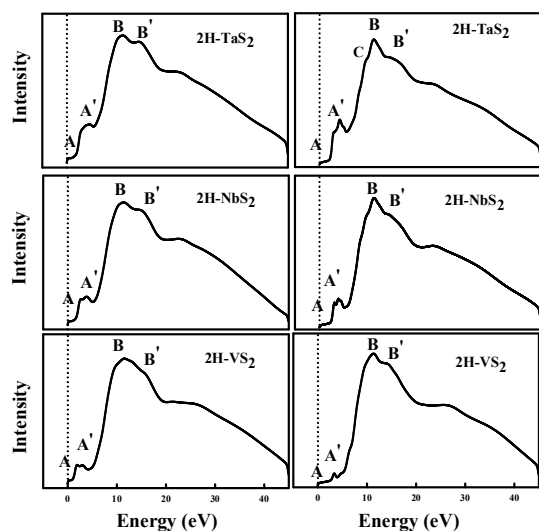
در شکل ۱ نمای جانبی و بالایی تک‌لایه‌های دی‌سولفید فلزات واسطه‌ی گروه پنجم MS_2 ($M = Ta, Nb, V$) در دو فاز ۲H و ۱T نشان داده شده است. کره‌های بزرگ و کوچک به ترتیب مربوط به فلز واسطه و اتم سولفور هستند. در توافق با دیگر گزارشات، محاسبات ساختار نواری حاضر فلزی بودن این مواد در هر دو فاز را تأیید می‌کند (شکل‌های ۲ و ۳). برای مقایسه‌ی بهتر، محاسبات مربوط به ساختار انبوهی مواد مورد مطالعه نیز انجام

چگالی حالات بالای تراز فرمی بهره می‌بریم (شکل‌های ۸ و ۹). بر اساس این تحلیل، ساختار A در لبهی K اتم سولفور هر دو فاز ناشی از ساختارهای اتمی کوتاه‌برد است. در شکل‌های ۴ و ۵، ساختار A و A' ناشی از گذار الکترون‌ها به



شکل ۵: طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبهی K اتم سولفور برای تک‌لایه (راست)، و انبوهه (وسط)، در مقایسه با طیف جذبی پرتو X نزدیک ساختار لبه تجربی (چپ) برای $IT-MS_2$ ($M = Ta, Nb, V$).

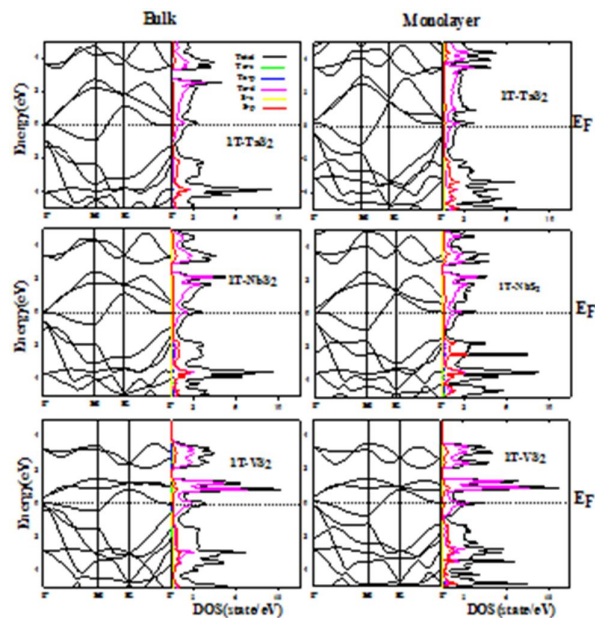
حالت‌های اشغال‌نشدهی d فلز واسطه هستند. بیشینه‌های B و B' نیز بیانگر گذار الکترون‌ها به حالت‌های p اتم سولفور هیبرید شده با حالات s و p فلز واسطه است.



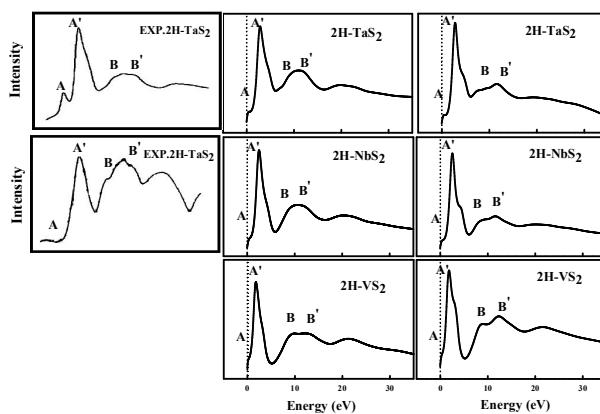
شکل ۶: طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبهی $L_{2,3}$ اتم سولفور برای تک‌لایه (راست) و انبوهه (چپ) برای $2H-MS_2$ ($M = Ta, Nb, V$).

در طیف مربوط به لبهی $L_{2,3}$ مواد مورد مطالعه (شکل‌های ۶ و ۷)، برخلاف لبهی K، ساختارهای B و B' دارای بیشترین شدت هستند و از حالت انبوهه به تک‌لایه، این ساختارها تیزتر می‌شوند.

محاسبات انجام شده در این مقاله با داده‌های تجربی طیف جذبی پرتو X متناظر مقایسه شده‌اند.



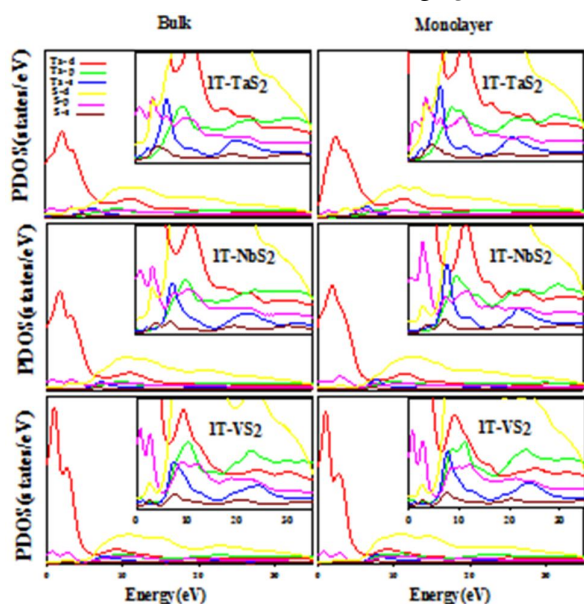
شکل ۳: ساختار نواری تک‌لایه (راست) و انبوهه‌ی (چپ) دی‌سولفید فلزات واسطه $IT-MS_2$ ($M = Ta, Nb, V$) در فاز 1T.



شکل ۴: طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبهی K اتم سولفور برای تک‌لایه (راست) و انبوهه (وسط)، در مقایسه با طیف جذبی پرتو X نزدیک ساختار لبه تجربی (سمت چپ) برای $2H-MS_2$ ($M = Ta, Nb, V$).

بیشینه‌های طیفی موجود در طیف تجربی (سمت چپ) شکل‌های ۴ و ۵) بخوبی در طیف‌های محاسبه‌شدهی حاضر بازتولید شده‌اند که تأییدی بر درستی محاسبات می‌باشد. از آنجایی که طیف اتلاف تراز مغزه، معیاری از انتقال الکترونی از این تراز به حالات اشغال‌نشده بالای سطح فرمی است، برای توصیف ساختارهای طیفی در هر دو لبه در هر دو ساختار مورد بررسی از توصیف

هرچند که ساختارهای اصلی طیف اتلاف لبه $L_{2,3}$ فاز $2H$ در طیف اتلاف متناظر فاز $1T$ وجود دارند، پاشندگی طیفی این لبه در دوفاز دارای تفاوت‌های چشم‌گیری هستند. شکافتگی بین دو بیشینه اول در این لبه، مربوط به شکافتگی در حالت‌های $t_{2g}-e_g$ است. این شکافتگی از Ta به Nb و سپس V، افزایش و از انبوه به تک‌لایه کاهش می‌یابد.



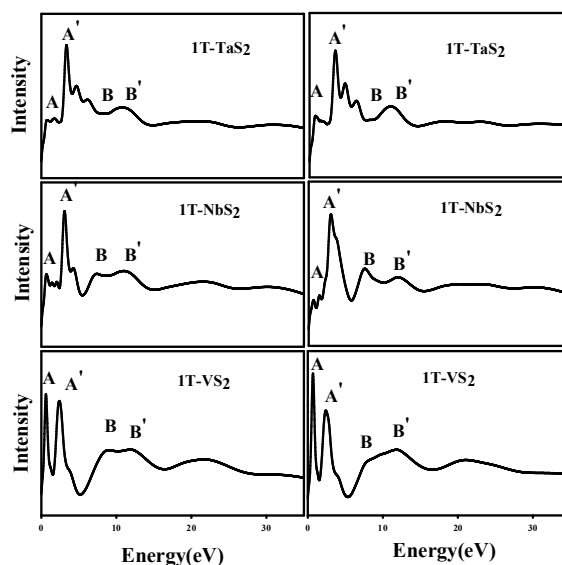
شکل ۹: مولفه‌های چگالی حالت‌های جزئی تک‌لایه (راست) و انبوه (چپ) برای $1T-MS_2$ ($M=Ta, Nb, V$).

نتیجه‌گیری

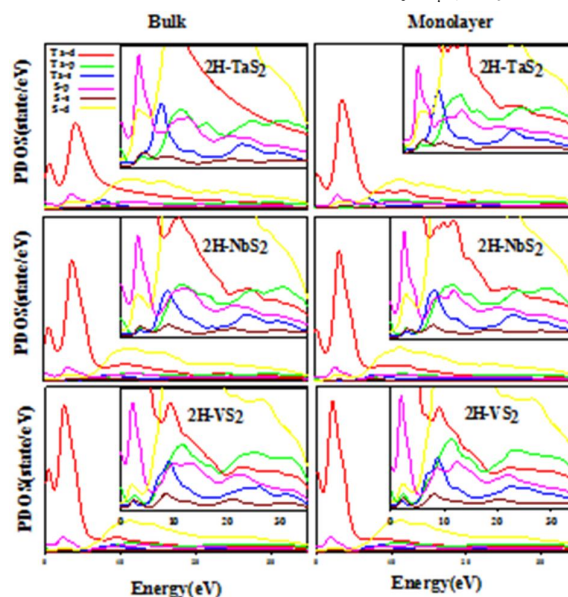
برای هر دو لبه، برخلاف فاز $2H$ ، در فاز $1T$ از TaS_2 به NbS_2 شدت بیشینه اول در حال افزایش بوده و در VS_2 از بیشینه اول فزونی می‌گیرد. در فاز $2H$ بیشینه‌های سوم و چهارم دارای بیشترین شدت هستند. در هر دو فاز، حالات d فلز واسطه و اتم سولفور به ترتیب بیشترین سهم را در انتقالات دارند. از مقایسه طیف لبه $L_{2,3}$ در دو فاز می‌توان دریافت که شکافتگی انرژی بین حالات $t_{2g}-e_g$ در فاز $1T$ بیشتر از $2H$ است. این شکافتگی از Ta به Nb و سپس V، افزایش و از انبوه به تک‌لایه کاهش می‌یابد.

مرجع‌ها

[۱] L. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 784.
 [۲] J. Wilson, A. Yoffe, *Adv. Phys.* **18** (1969) 193.
 [۳] J. Taftø, O. Krivanek, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 560.
 [۴] M. Dadsetani, H. Nejatipour, T. Nouri, *Physica E*, **73** (2015) 198.
 [۵] Z. Wu, G. Ouvrard, P. Moreau, C.R. Natoli *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 9508.



شکل ۷: طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبه $L_{2,3}$ اتم سولفور برای تک‌لایه (راست) و انبوه (چپ) برای $1T-MS_2$ ($M=Ta, Nb, V$).



شکل ۸: مولفه‌های چگالی حالت‌های جزئی تک‌لایه (راست) و انبوه (چپ) برای $2H-MS_2$ ($M=Ta, Nb, V$).

بیشینه A' در تک‌لایه $2H-TaS_2$ از بیشینه متناظر در ساختار انبوه دارای پهنای طیفی کمتری است، و این دلیل بر وجود نوارهای اشغال‌نشده بیشتر در ساختار نواری تک‌لایه این ساختار است. در طیف اتلاف لبه $L_{2,3}$ فاز $2H$ دی‌سولفید Ta و Nb، ساختاری اضافی بنام C وجود دارد که ناشی از هیبرید حالت‌های p سولفور و d فلز واسطه است.