

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie

Diplomová práce

Teoretické studium strukturních vlastností
a reaktivity dichalkogenidů přechodných kovů

*Jsou dichalkogenidy přechodných kovů na vzduchu
stabilní?*

Autor:

Bc. Jana Martincová

Vedoucí:

Mgr. Petr Lazar, Ph. D.

Olomouc 2018

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci napsala samostatně pod odborným vedením Mgr. Petra Lazara, Ph. D. a veškeré použité zdroje, ze kterých jsem čerpala, jsem uvedla na konci práce.

V Olomouci dne:

.....

Poděkování:

Především bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Mgr. Petru Lazarovi, Ph. D. nejen za jeho veškerý čas, podnětné rady a připomínky, ale také za pohodovou atmosféru při všech konzultacích spojených s tvorbou této práce.

Dále bych chtěla poděkovat vedoucímu Katedry fyzikální chemie, prof. RNDr. Michalu Otyepkovi, Ph. D., za možnost pracovat na tomto projektu.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat celé mé rodině za bezmeznou lásku a podporu v průběhu mého studia.

Tato práce je součástí projektu IGA_PrF_2017_028.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Jana Martincová

Název: Teoretické studium strukturních vlastností a reaktivity dichalkogenidů přechodných kovů

Podnázev: Jsou dichalkogenidy přechodných kovů na vzduchu stabilní?

Typ práce: Diplomová

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Rok prezentace: 2018

Počet stran:

Jazyk: Český

Klíčová slova: Teorie funkcionálu hustoty, VASP, MoS₂, TaS₂, dvoudimenzionální materiály, oxidace

Bibliografic identification:

Author's name and surname: Bc. Jana Martincová

Title: Theoretical study of structural properties and reactivity of transition-metal dichalcogenides

Subtitle: *Are transition-metal dichalcogenides air-stable?*

Type of thesis: Master

Department: Department of Physical Chemistry, Palacký University Olomouc

Supervisor: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Year of presentation: 2018

Number of pages:

Language: Czech

Key words: Density functional theory, VASP, MoS₂, TaS₂, two-dimensional materials, oxidation

Abstrakt:

Dichalkogenidy přechodných kovů (TMDs) jsou jedněmi z nejstudovanějších materiálů z 2D světa. Ač byly dichalkogenidy dlouho považovány za stabilní materiály, nedávné experimenty naznačily, že ve 2D formě může dojít k rozrušení jejich struktury díky oxidaci. Jsou tedy TMDs opravdu na vzduchu stabilní? K objasnění této otázky jsme provedli výpočty reaktivity jednotlivých polytypů MoS₂ a TaS₂ s kyslíkem. Výpočty jsme prováděli v programu VASP, který je založen na teorii funkcionálu hustoty. Zjistili jsme, že jednovrstevnatý 2H-MoS₂ a 1T-MoS₂ podléhá oxidaci, jde o endotermický proces. K stejnému závěru jsme došli i v případě polytypů TaS₂, ačkoli energie jednotlivých oxidačních kroků se lišily od MoS₂. Z termodynamického i kinetického hlediska jsme popsali úvodní fázi oxidace začínající od hran a její šíření dál směrem do středu jednotlivých materiálů. U jednovrstevnatého 2H-MoS₂ jsme popsali celkový děj oxidace až do vyšších stupňů zastoupení kyslíkových atomů, při kterém docházelo ke konverzi MoS₂ na MoO₃. Část výsledků (oxidace MoS₂) již byla publikována v časopise *Chemistry - A European Journal*, 23(53), 2017.

Abstract:

The transition metal dichalcogenides (TMDs) are one of the most studied materials from 2D world. Recent experiments have shown that single layer MoS₂ and WS₂ have been vulnerable against oxidation, contrary to common belief that TMDs are stable in air. So, are TMDs air-stable materials? To clarify this question, we calculated the reactivity of each polytypes MoS₂ and TaS₂ with oxygen. The calculation was performed in the program package VASP, which is based on the density functional theory. We found that the oxidation of the single layer of 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ was endothermic process. Similarly, oxidation was endothermic in the case of TaS₂ polytypes, although the energies of individual oxidation steps were different than those in MoS₂. We described initial steps of oxidation starting at the edges of MoS₂ and TaS₂ from both thermodynamic and kinetic point of view and how could oxidation spread further towards the center of the material. We have described the total oxidation process up to higher number of adsorbed oxygen atoms, which resulted in a conversion of MoS₂ into MoO₃. The part of results (oxidation of MoS₂) was published in *Chemistry - A European Journal*, 23(53), 2017.

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod..... | 9 |
| 2 | Teoretická část..... | 10 |
| 2.1 | MoS ₂ | 10 |
| 2.2 | TaS ₂ | 13 |
| 2.3 | Příprava TMDs | 14 |
| 2.4 | Krystalové defekty v TMD materiálech | 16 |
| 2.5 | Hydrogen evolution reaction (HER)..... | 18 |
| 2.6 | Výpočetní chemie | 21 |
| 2.6.1 | Teorie funkcionálu hustoty..... | 23 |
| 2.6.2 | Bázová reprezentace vlnové funkce | 25 |
| 2.6.3 | Pseudopotenciály..... | 26 |
| 3 | Praktická část | 27 |
| 3.1 | Motivace a cíl práce | 27 |
| 3.2 | Model hrany | 27 |
| 3.3 | Nastavení parametrů | 31 |
| 3.3.1 | Nudged elastic band..... | 32 |
| 3.4 | Oxidace MoS ₂ | 33 |
| 3.4.1 | Termodynamika..... | 33 |
| 3.4.2 | Kinetika: | 57 |
| 3.5 | Oxidace TaS ₂ | 59 |
| 3.5.1 | Termodynamika..... | 60 |
| 3.5.2 | Kinetika | 67 |
| 3.6 | Shrnutí oxidace TMDs..... | 68 |
| 4 | Závěr..... | 72 |

| | | |
|----------|------------------------|-----------|
| 5 | Summary | 76 |
| 6 | Reference | 80 |

1 Úvod

Na počátku 80.tých let minulého století byl nalezen fulleren, což otevřelo tzv. „bránu do nanosvěta“. Ten je naší součástí od počátku věků a člověk jej využívá nevědomky dnes a denně. Avšak nyní jsme schopni používat nanomateriály se specifickými vlastnostmi v mnohých odvětvích našeho života. Za to vděčíme nejenom novým technologiím, které nám umožňují sledovat materiály na atomární úrovni a tím je charakterizovat, ale také i kvantově mechanickým výpočtům, z nichž jsme schopni predikovat vlastnosti nových látek, jejich vzájemné interakce... A tak ruku v ruce připravujeme nové, pro nás užitečné materiály.

Od objevu grafenu v roce 2004 je věnována velká pozornost 2D materiálům, a to nejenom ve vědecké sféře. Mezi ně patří i dichalkogenidy přechodných kovů (*TMDs*, *transition-metal dichalcogenides*). Ze strukturního hlediska mají sendvičově uspořádanou vrstevnatou strukturu $X-M-X$, kdy X je prvek síra, selen nebo tellur. M je přechodný kov z 4.-6. skupiny periodické tabulky prvků. Velikost jedné vrstvy se pohybuje okolo 3 Å v závislosti na zastoupení prvků v materiálu. Jednotlivé vrstvy jsou pospolu drženy van der Waalsovými silami. Charakteristickým znakem TMDs je polytypismus, kdy materiál má stejné chemické složení, ale vyskytuje se v několika strukturních uspořádáních. Jinými slovy, materiál má více polytypů (strukturních uspořádání) a u každého z nich můžeme sledovat odlišné vlastnosti.

V návaznosti na bakalářskou práci [1], v níž jsme se zabývali výpočtem strukturních motivů TaS_2 a dále katalytickou aktivitou NbS_2 a $NbSe_2$ pro reakci za vývoje vodíku, jsme se v této diplomové práci zaměřili na výpočty struktury a reaktivity dalších TMDs. Konkrétně jsme studovali strukturní vlastnosti a reaktivitu s kyslíkovými atomy u jedné vrstvy 2H (v této práci označujeme jako 1H) a 1T polytypů MoS_2 a TaS_2 pomocí kvantově mechanických výpočtů v programu VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Práce je rozdělena na dvě části. První je věnována rešerši týkající se struktury a vlastností MoS_2 , TaS_2 a v druhé části jsou rozebrány vlastní výsledky. V ní jsme se zabývali výpočty reaktivity (1H a 1T MoS_2 , TaS_2) s kyslíkem, potažmo vzato jejich stabilitou na vzduchu. Ta je jednou z nejdůležitějších vlastností materiálů pro jejich možnou aplikaci do našeho každodenního života.

2 Teoretická část

2.1 MoS₂

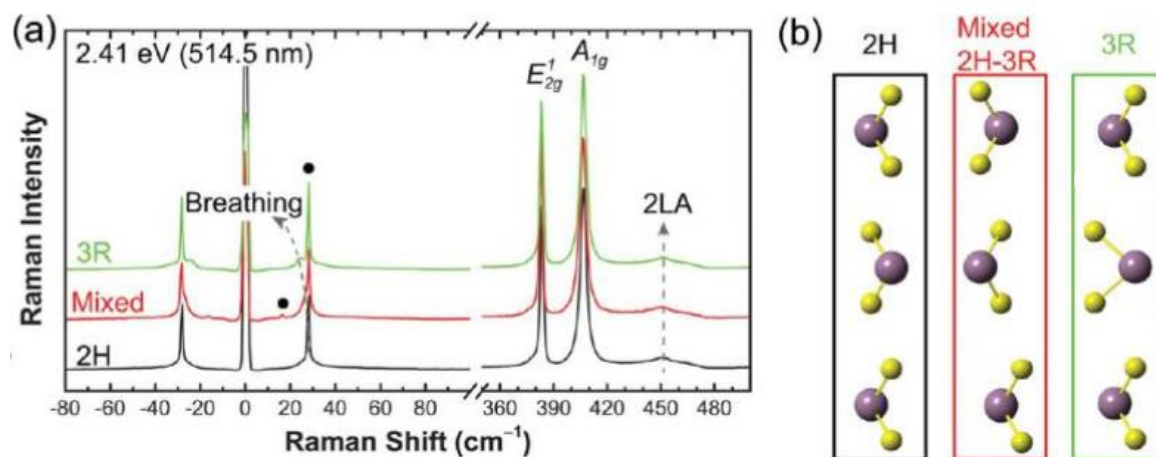
Mezi nejprozkoumanější TMDs patří MoS₂. Jeho první studie byly provedeny na začátku 80.tých let a od té doby je MoS₂ využíván jako hydrodesulfurizační katalyzátor. Mezi jeho jednotlivými vrstvami působí relativně slabé van der Waalsovy (vdW) vazby, které jim umožňují po sobě klouzat a díky tomu se používá i jako suchý lubrikant [2,3]. Jednovrstevnatý MoS₂ je polovodič s velikostí přímého zakázaného pásu 1,8 eV, což ihned vzbudilo velký zájem kvůli možnosti aplikovat jej v elektrotechnice. V neposlední řadě se jeví uplatnění MoS₂ jako katalyzátoru reakce za vývoje vodíku (*hydrogen evolution reaction, HER*) při štěpení vody v palivových článcích jako jedno z nejslibnějších [4–6].

Krystalová struktura MoS₂ je tvořena vrstvy S-Mo-S. V jedné vrstvě se atom Mo (+4) kovalentně váže mezi dvěma atomy S (-2) do několika různých koordinací v závislosti na polytypu. Mezi jednotlivými vrstvami MoS₂ působí již zmíněné vdW síly, které je drží pospolu a vzdálenost mezi dvěma vrstvami je ~0,65 nm [7]. V přírodě se MoS₂ nachází v podobě stříbrně černé sloučeniny obsahující dva polytypy 2H-MoS₂ a 3R-MoS₂ [8]. 1T-MoS₂ byla nalezena při interkalaci 2H-MoS₂ použitím alkalických kovů [9]. 2H fáze je z nich nejstabilnější, kdežto 1T a 3R jsou metastabilní [10]. Ve fázích 2H a 3R se nachází molybden v trigonálně prismatické koordinaci k atomům síry a u 1T má oktaedrickou koordinaci.

V rámci polovodičového 2H polytypu je strukturální uspořádání hexagonální. 2H polytyp má prostorovou grupu symetrie P6/mmc a u jeho jedné vrstvy se projevuje fotoluminiscenční efekt [10,11]. V přírodě nalezneme MoS₂ v 2H fázi. Jedná se o nejprozkoumanější polytyp disulfidu molybdeničitého. Jeho mřížkové parametry jsou $a=b=3,16 \text{ \AA}$, $c=12,29 \text{ \AA}$ s úhly $\alpha=\beta=90^\circ$ a $\gamma=120^\circ$, patří do skupiny P6₃/mmc. Koordinace Mo s S atomy v 2H fázi je trigonálně prismatická. Atomy Mo jsou sendvičově vázány mezi dvěma atomy síry. Jednotlivé vrstvy nalezneme v strukturálním uspořádání *AbA AbA* anebo *AbA CbC* a ve většině literatury se označují jako 2H-AA' anebo 2H-AB fáze.

V roce 1992 byl Wypychem a Schöllhornem publikován článek o nové kovové modifikaci MoS₂, jednalo se o její 1T polytyp, který má záporný teplotní koeficient a také byl u něho objeven Pauliho paramagnetismus volných elektronů [10]. Mřížkové parametry pro 1T fázi jsou $a=b=3,26 \text{ \AA}$, $c=6,14 \text{ \AA}$ s úhly $\alpha=\beta=90^\circ$ a $\gamma=120^\circ$ a patří do skupiny P $\bar{3}m1$. 1T polytyp je v oktaedrické koordinaci, kdy na atom Mo je oktaedricky navázáno šest atomů síry. 1T polytyp je náchylný ke zkroucení, stejně jako k tomu dochází u grafenu [10]. 1T fáze

je metastabilní a nikdy nebyla nalezena v přírodě, avšak lze ji připravit interkalací 2H-MoS₂ kationty lithia [12]. Nedávná studie ukázala, že metastabilitu 1T polytypu lze ovlivnit jeho funkcionalizací např. rheniovými atomy, či -H, -CH₃, -CF₃ V této práci prokázali jak experimentálně, tak teoreticky, že cesta k stabilizaci 1T fáze vede přes funkcionalizaci [12].

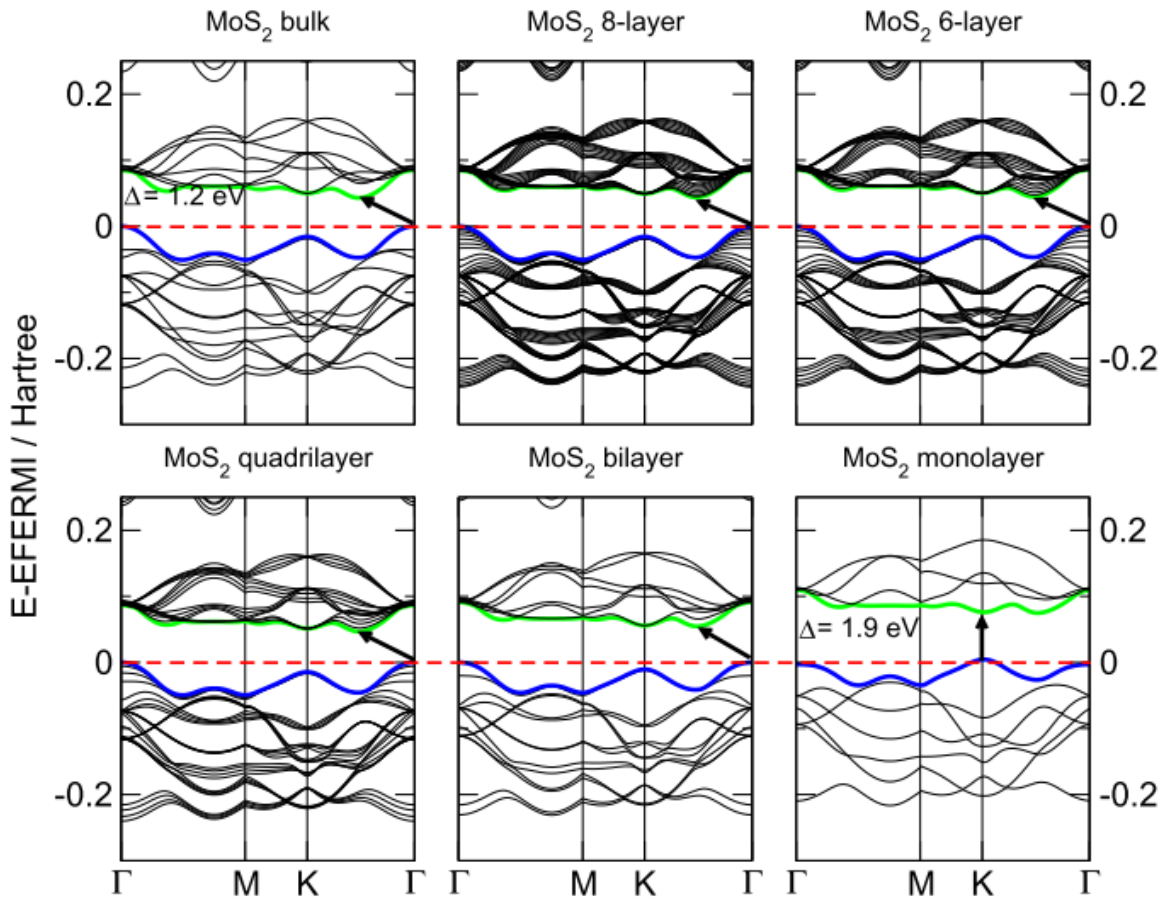


Obr. č. 1: a, Ramanovo spektrum jednotlivých vzorků s různým strukturálním uspořádáním tří vrstev MoS₂ měřeno s excitační energií 2,41 eV (545 nm). Malé kolečka označují shear mode. b, Strukturální uspořádání v krystalu 2H (černé orámování), 3R (zelené rámování) a v neposlední řadě mix 2H-3R fáze. Převzato z [13].

3R polytyp má rhomboedrální koordinaci atomů a Mo jsou trigonálně prismaticky vázané k sírovým atomům. Mřížkové parametry jsou $a=b=3,1607 \text{ \AA}$, $c=18,344 \text{ \AA}$ [9]. 3R fáze patří do skupiny C_{3v}^5 . Jedná se o polovodič, stejně jako je tomu u 1H a 2H fáze MoS₂. Při jeho přípravě se využívá oxidů molybdenu, které spolu se sírou reagují v karbonovém fluxu za přesně stanovené teploty 550 °C [15]. Velmi často ale dochází k vytvoření kombinace 1T a 2H polytypu namísto 3R. Velmi důležitým nástrojem k rozpoznání 3R fáze od 2H je Ramanova spektroskopie, kdy pozorujeme posun jednotlivých píků pro tyto dvě fáze, tak jak je znázorněno na obr. č. 1 [13].

Vzhledem k jejich vrstevnaté struktuře mají MoS₂ silnou anisotropii pro elektrochemické, elektrické a mechanické vlastnosti [16], s tím souvisí i pásová struktura zobrazena na obr. č. 2. Z něho lze vyčíst měnící se velikost zakázaného pásu se snižujícím se počtem vrstev, ale také i změna z nepřímého zakázaného pásu 3D MoS₂ (~1,2 eV) na přímý u jeho jedné vrstvy [17]. MoS₂ s lichým počtem vrstev může produkovat oscilující piezoelektrické napětí využitelné v elektronických zařízeních, která jsou ohebná [7]. Podobně

jako grafen je MoS₂ mechanicky flexibilní s velikostí Youngova modulu pružnosti $0,33 \pm 0,07$ TPa [7].



Obr.č.2: Pásová struktura bulkového MoS₂, jednovrstevného MoS₂, stejně jako vícevrstevnatých počítaných DFT teorií PBE funkcíonálem. Horizontální přerušovaná čára značí Fermiho hladinu a jednotlivé šipky označují, kde se nachází nepřímý/přímý zakázaný pás pro daný systém. Nejnižší neobsazený pás je vyobrazen zelenou barvou, zatímco nejvyšší obsazený modrou. Převzato z [18].

Ramanova spektroskopie je vhodným nástrojem k potvrzení jedno – či vícevrstevnatého MoS₂, kdy píky E_{2g}¹ a A_{1g} jsou indikátory rovinných a mimorovinných vibračních modů S atomů. Při proměření Ramanovy aktivity od bulkové formy po jednovrstevnatou formu MoS₂ dochází k několika jevům. Při snižujícím se počtu vrstev pozorujeme, že píky E_{2g}¹ prokazují modrý posun, zatímco A_{1g} opačný červený. Zároveň se snižujícím se počtem vrstev dochází

k zmenšení frekvenčního rozdílu mezi těmito dvěma píky. Hodnoty frekvenčního rozdílu se pohybují okolo 25 cm^{-1} pro bulk a 19 cm^{-1} pro jednovrstevnatý MoS_2 [7].

2.2 TaS_2

TaS_2 je především znám pro svůj bohatý fázový diagram, dále pro slibnou katalytickou aktivitu pro HER a OER, ale také i pro své specifické elektronické vlastnosti. Stejně jako ostatní materiály z rodiny TMDs ho můžeme najít v jedno i vícevrstevnaté struktuře a v různých polytypech.

Základními polytypy TaS_2 jsou 1T, 2H a 3R. S uspokojivou čistotou byly připraveny pouze 1T a 2H polytypy, 3R- TaS_2 většinou obsahuje mix všech fází [19]. V přírodě se vyskytuje 1T- TaS_2 , který má charakteristické stříbřitě šedé zbarvení s častými hladkými a vysoce lesklými ploškami na povrchu. Tyto zrcadlící se plochy jsou i u černě zbarveného 2H- TaS_2 . Krystal obsahující směs 1T a 2H fáze má tmavě šedé zbarvení, je místy zvrásněný a vykazuje výrazný kovový lesk. Přírodní krystaly TaS_2 neexistují v ideálním uspořádání, častým defektem jsou vakance síry, čemuž odpovídá i jeho průměrný podíl zastoupení atomů 1:1,76 v přírodním TaS_2 , zatímco v ideálním krystalu by byl poměr 1:2 [20].

V 1T- TaS_2 se vyskytuje fenomén *charge-density-wave* (CDW), který vzniká elektron-fotonovou interakcí. Jedná se o pravidelné narušení elektronové hustoty, která ztrácí rozložení odpovídající svou symetrií symetrii rozložení atomových jader. Přesný mechanismus tohoto fenoménu nebyl dosud plně objasněn a díky tomu je CDW předmětem mnoha vědeckých studií [20–22].

Stejně je tomu i u 1T- TaS_2 , kdy CDW je připisován jako důsledek silného elektron-fononového couplingu. U 1T fáze má CDW v závislosti na teplotě 3 podfáze, a to nesouměřitelnou (incommensurate ICCDW), téměř souměřitelnou (nearly commensurate NCCDW) a souměřitelnou (commensurate CCDW). V nízkoteplotní CCDW se 1T chová jako Mottův izolátor. Dochází ke spontánní změně ve vnitřním uspořádání atomů, konkrétně 13 atomů Ta tvořících uspořádání ve tvaru hvězdice, též zvané Star of David (Davidova hvězda), za porušení symetrie 1T fáze. Při tomto spontánním ději dojde k přesunu oblaku elektronové hustoty náboje směrem do středu hvězdice, což má za následek i posuv atomů Ta z jejich primární pozice v 1T fázi. V důsledku změny vzdálenosti mezi Ta-Ta dojde k snížení energie systému a také k otevření gapu v oblasti Fermiho hladiny. V rámci CCDW byl pozorován přechod z kovové do polovodičové fáze a pokud by byl kontrolovatelný, mohl by také sloužit jako základ pro nová elektronická zařízení [23]. V CDW fázi byla tlakem vyvolána supravodivost, která je zachována i za vysokého

tlaku a lhostejná vůči následnému vymizení CDW fázi a překvapivě také vůči změnám v normálnímu stavu [1,24].

2.3 Příprava TMDs

Popularita grafenu a MoS₂ zapříčinila i rozvoj různých technik, které lze využít pro přípravu 2D materiálů. Obecně můžeme tyto metody rozdělit podle dvou přístupů na metody (1) fyzikální a (2) chemické. Fyzikální metody jsou obvykle spjaty s použitím vysoko-energetických technik jako je použití mikrovlnné plasmy (*microwave plasma*), laserové ablace (*laser ablation*), laserově-pulsní depozice (*pulsed-laser deposition*). Další technikou fyzikální přípravy je mechanická exfoliace (*mechanical exfoliation*). MoS₂ připravené těmito metodami mívá často velký počet defektů a má tendenci k agregaci, což zamezuje jejich použití k pozdější funkcionalizaci. Tyto problémy lze řešit pomocí chemických metod přípravy MoS₂, mezi něž patří chemická depozice z plynné fáze (*chemical vapour deposition, CVD*), různé metody žihání, solvotermální a sonochemická syntéza atd. [10].

(1) Fyzikální metody:

Laser ablation

Metoda byla objevena v roce 1985 Alanem Grayem a od té doby známe již několik jejích obměn, jako je třeba elektronová ablace atd. Přístroj pro laserovou ablaci se skládá z laseru, čočky, ablační cely a polohovacího zařízení. Princip metody je jednoduchý, soustředěný laserový svazek převede konečné množství vzorku na plynnou fázi, která je následně odváděna z ablační cely do dalšího zařízení, kde je podrobně charakterizována. V posledních letech se často používá jako další zařízení hmotnostní spektroskopie v indukčně vázaném plasmatu (LA-IPC-MS). Touto metodou lze připravit prášek MoS₂ až s 98 % čistotou. To se podařilo Parillovi et al. použitím pulsního excimerového laseru KrF v prostředí proudícího helia anebo argonu. Paprsek byl po vzorku přemístován po 4 minutách během celkové doby 20 minut. To zamezilo použití „starého“ vzorku, tedy přesněji vzniku nečistot [25].

Mechanická exfoliace

Tato metoda je v dnešní době spojena hlavně s izolací grafenu při jeho objevení v roce 2004 Geimem a Novoselovem [26]. V anglické literatuře se označuje jako Scotch tape method. Výhodou této metody je její jednoduchost, její hlavní nevýhodou je nemožnost korigování

výsledné velikosti připravené vrstvy/vrstev.

Pomocí speciální lepicí pásky (Scotch tape) se odloupne z krystalu jeho tenká vrstva. Překládáním pásky získáme tenčí vrstvy, které následně aplikujeme na vhodný substrát. Po odnětí pásky nám zůstane na substrátu určité množství tenkých vrstev připravovaného materiálu. Takto připravované jednovrstevnaté MoS₂ a WS₂ byly charakterizovány jako dokonale čisté s vysoce přesnou strukturou, na rozdíl od připravovaných materiálů pomocí kapalně exfoliace [27].

(2) Chemické metody:

Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Jednoznačně se jedná o nejpoužívanější metodu pro výrobu 2D materiálů jako takových. Její hlavní uplatnění je pro přípravu polovodičových tenkých vrstev. Jedná se o metodu, kdy substrát (nejčastěji SiO₂) je vystaven jedné nebo více těkavých látek, které spolu reagují anebo se rozkládají za vyšších teplot do požadované vrstvy na substrátu. V průběhu dochází i k výrobě těkavých vedlejších produktů, ty jsou však proudem vzduchu odstraněny z komory.

Tuto chemickou výrobu můžeme provádět za různých tlaků a různých teplot, což má konečný vliv na rychlost a kvalitu připravených materiálů. U takto připravených materiálů sledujeme vyšší poruchovost vedoucí ke změně vlastností. Příkladem může být MoS₂, u kterého dochází k výraznému poklesu hodnoty přenosu náboje z hodnoty 0,3–5 cm² V⁻¹ s⁻¹ na hodnotu ~0,004–0,04 cm² V⁻¹ s⁻¹ [28]. Vyšší hodnoty přenosu náboje má stejný materiál připravený mechanickou exfoliací [29].

Epitaxální růst

Jedná se o proces, kdy na substrátu roste nová vrstva z použitých prekurzorů (látek, z kterých chceme nechat vrstvu růst). Prekurzory mohou být plynného, kapalného či pevného skupenství. Při epitaxi z molekulárních svazků se pevná látka ohřívá na velmi vysokou teplotu, kdy dojde k vytvoření proudu částic následně letících vakuem až k substrátu, na kterém se kondenzují. V tomto případě krystalická mřížka vrstvy bezprostředně navazuje na krystalickou mřížku substrátu.

Elektrochemická Li-interkalace a exfoliace

Metoda je vhodná pro řízenou přípravu cíleného materiálu. Vrstevnatý materiál je zapojen do elektrického obvodu jako katoda. Anodou je v tomto případě lithiová fólie.

Při průchodu proudu v obvodu dochází k interkalaci Li iontů mezi dílčí vrstvy vrstevnatého materiálu (pro nás TMDs). Takto připravená struktura podléhá dále reakci s roztokem ethanolu a vody. Vmezežené lithium ve vrstevnatém materiálu reaguje s vodou za tvorby molekul vodíku, který od sebe odizoluje jednotlivé vrstvy. Využitím řízené metody můžeme vyrábět ve velkém množství několikavrstevné NbSe₂, WSe₂ [30]. Připravujeme-li touto metodou jednovrstevnatý MoS₂, často dochází k vytvoření mixu fáze 1T a 2H. Dalším častým jevem, nalezeným u takto připravovaného 2H-MoS₂, je kovový charakter. Ten je způsobený přenosem elektronů z Li atomů do orbitalů MoS₂ během rozdělení bulku na jednotlivé vrstvy [31,32].

Podle způsobu přípravy získáme materiál o různé čistotě, a tedy také i o různém složení jednotlivých fází, příměsí atd. Dokonce se od sebe liší i komerčně dostupné TMDs využívané mnohými výzkumnými týmy. V nedávné studii porovnávali Xing Juan Chia et. al. MoS₂ zakoupený od různých komerčních společností. V jejich studii bylo zastoupení vzorků MoS₂ od firem – Alfa Aesar, Aldrich, Acros Organics, Chempur, Riedel-de Haën, Schuchard a přírodní MoS₂. Vědci pozorovali odlišnosti v chování jednotlivých vzorků MoS₂. V první řadě SEM snímky ukázali odlišnou velikost, i když by se mělo jednat o stejný materiál. Dále XPS ukázala, že v případě MoS₂ od Riedel-de Haën obsahuje kyslíkové nebo MoS₃ příměsi. Dokonce byly ve vzorcích MoS₂ nalezeny nízké koncentrace WS₂, kromě v těch zakoupených od společností Chempur, Riedel-de Haën a Schuchard. Ve všech byly nalezeny také příměsi Fe. Příměsi mají silný vliv na elektrokatalytickou aktivitu [33].

2.4 Krystalové defekty v TMD materiálech

V této kapitole probereme tzv. odchylky od ideálního krystalového uspořádání, tedy poruchy. Jejich přítomnost má výrazný dopad na výsledné chování u 3D materiálů, ale ještě výraznější u nízkodimenzionálních (2D, 1D) materiálů. Defekty, které vznikají na 2D TMDs, můžeme rozdělit do několika skupin dle jejich dimenzionality.

Časté jsou bodové defekty jako vakance, substitučně či intersticiálně zabudované cizí atomy, nebo lokální strukturní defekty. V nedávné studii Yung-Chang Lin a kol. prokázali, že u jednovrstevnatých TMDs s trigonální symetrií dochází k neobvyklému defektu, který je způsobený 60° rotací vazeb centrálního atomu kovu a k němu navázaných chalkogenidů, čímž dojde k jejich přeskupení. Lin a kol. sledovali pomocí STEM tento defekt u WSe₂ a zjistili, že může docházet k migraci „trojlístkového“ defektu za vzniku mnohem většího, tvořeného

8-5-5-8 kruhy. Celkově to má za následek posun Fermiho hladiny blíže k valenčnímu pásu, což vede k p-dopování systému a také k lokálnímu magnetickému momentu [34].

Velmi častým druhem defektu u TMDs je vakance, která může být i termodynamicky výhodná. Rozlišujeme S(Se) – vakanci (*single vacancy SV*), kdy chybí pouze jeden atom síry v struktuře, nebo pak dvojitou S vakanci (*double vacancies DV*). V tomto případě chybí dva atomy síry patřící k jednomu motivu MX_2 (čili jsou spojeny vazbou s identickým atomem kovu [35]). U MoS_2 bylo objeveno několik single vakancí atomu síry, díky nimž vznikaly lokalizované donorové stavy uvnitř zakázaného pásu. To mělo za následek skokový přenos náboje (*hopping transport*) za pokojových teplot [36].

V nedávné studii Komsa *et. al.* vytvořili v jedné vrstvě MoS_2 S vakance za použití elektronového paprsku a pozorovali přeskupování atomů v rámci struktury. Vakance měly tendenci aglomerovat do linie defektů, konkrétně do jedno a double linie S vakancí podél zig-zag směru v tomto jednovrstevnatém MoS_2 . Následkem strukturního uspořádání je změna elektronové struktury. Objeví se nový pás (*impurity band*) zasahující do zakázaného pásu, zatímco obsazené hladiny se nějak neodlišují od čistého MoS_2 . To vede k posunu Fermiho hladiny do defektního pásu (S linie) a tím dojde k zvýšení vodivosti podél této defektní linie. Pokud dojde k vytvoření double-vakantní linie v MoS_2 , dochází ještě k většímu rozšíření defektního pásu a zrušení zakázaného pásu, což naznačuje čistě kovové chování podél této defektní linie [37]. Vakance kovu např. Mo v MoS_2 není velmi častá, protože v tomto případě dochází k jevu, kdy okolní atomy síry mají tendenci vytvořit společnou vakanci s Mo vakantním atomem, a tedy vidíme vakanci tzv. MoS_3 , a ne pouhého Mo atomu [35]. Celkově vzato je také energeticky výhodnější vytvořit vakanci síry než vakanci molybdenu a to i za využití záření o vysoké energii v podobě elektronového paprsku [38].

Opačnou poruchou k vakanci je adatom. Rozlišujeme situace, jestli je atom k TMDs poután slabou vazbou anebo silnou čili chemickou. V prvním případě se jedná o fyzisorpci a tento atom může být jenom nositelem náboje. Fyzisorbované atomy jako jsou voda, kyslík, anebo jiné, mohou být odstraněny z povrchu zahřátím [39]. V případě chemisorpce se u TMDs jedná o komplexnější děje, třeba u 1H fáze najdeme 4 pozice vhodné k navázání adatomu: na povrchu metalového či chalkogenidového atomu. Dalšími jsou prázdná místa lehce pod centrem hexagonu a to v metalové či chalkogenidové rovině [40].

Dalším typem poruchy je substituční příměs. Na rozdíl od adatomů je atom (označovaný jako substituční příměs) přímo součástí původní krystalové mřížky, čili se tento atom vyskytuje

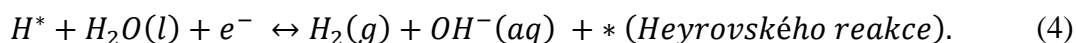
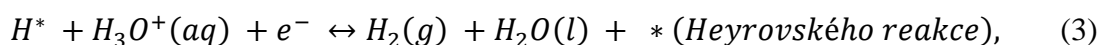
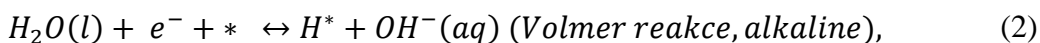
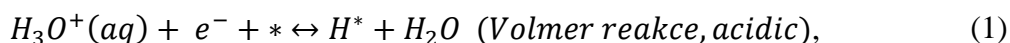
v mřížce namísto atomu v mřížce původního. Komsa *et. al.* studovali pomocí DFT metod defekty-vakance na MoS₂ a následně do nich zaváděli jako substituční atomy atomy z V.A. skupiny (N, P, As), nebo VII.A (F, Cl, Br). Sledovali zvýšenou interakci mezi substitučním atomem a Mo atomem v porovnání s předchozí Mo-S vazbou. Nehledě na to, docházelo také k výrazným změnám struktury, což mělo za následek změnu elektronových vlastností. Prvky z V.A. skupiny byly tedy dopovány jako akceptory elektronů, zatímco prvky ze VII.A. skupiny byly donory [37].

U TMDs pozorujeme i dvoudimenzionální poruchy jako skládání, ohýbání, zvlňování anebo také spojení několika různých vrstev (odlišného chemického i strukturního složení) na sebe za vzniku heterostruktur. Toto spojení je tvořeno van der Waalsovými silami a následkem vytvoření krystalu z několika rozlišných vrstev jsou skokové změny vlastností [41].

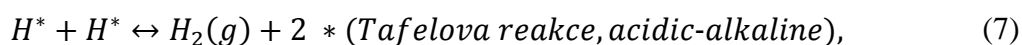
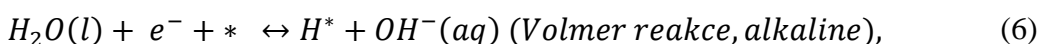
2.5 Hydrogen evolution reaction (HER)

TMDs byla ze začátku věnována pozornost především kvůli jejich možné aplikaci jako katalyzátoru pro reakce za vývoje vodíku, posléze se až vědecká komunita začala zajímat o jejich další vlastnosti. Při štěpení vody dochází v elektrochemické cele k reakci za vývoje vodíku (*hydrogen evolution reaction HER*) a reakci za vývoje kyslíku (*oxygen evolution reaction OER*). Štěpení vody probíhá buď elektrokatalyticky nebo fotoelektrokatalyticky. Rozdíl v těchto metodách spočívá v iniciátoru reakce, prvním z nich je elektrický zdroj v druhém se jedná o proud fotonů nejčastěji ze slunečního záření.

Mechanismus HER byl popsán dvěma typy popisující jednotlivé děje odehrávajícími se v cele. Jedním z nich je Volmer-Heyrovský mechanismus:



Druhým z nich je Volmer-Tafelův mechanismus,



kde * označuje prázdné aktivní místo a H^* je vodíkový atom navázaný v aktivním místě. Klíčovým termodynamickým parametrem u obou typů mechanismů je vazba vodíkového intermediátu k povrchu katalyzátoru [10]. Vyhodnocení aktivity katalyzátoru vůči vazebné energii atomárního vodíku vypočítané DFT metodami můžeme zakreslit jako tzv. volcano plot. Ten znázorňuje aktivitu katalytického materiálu v závislosti na vazebné energii atomárního vodíku získanou z DFT metod, v duchu se Sabatierovým principem [42].

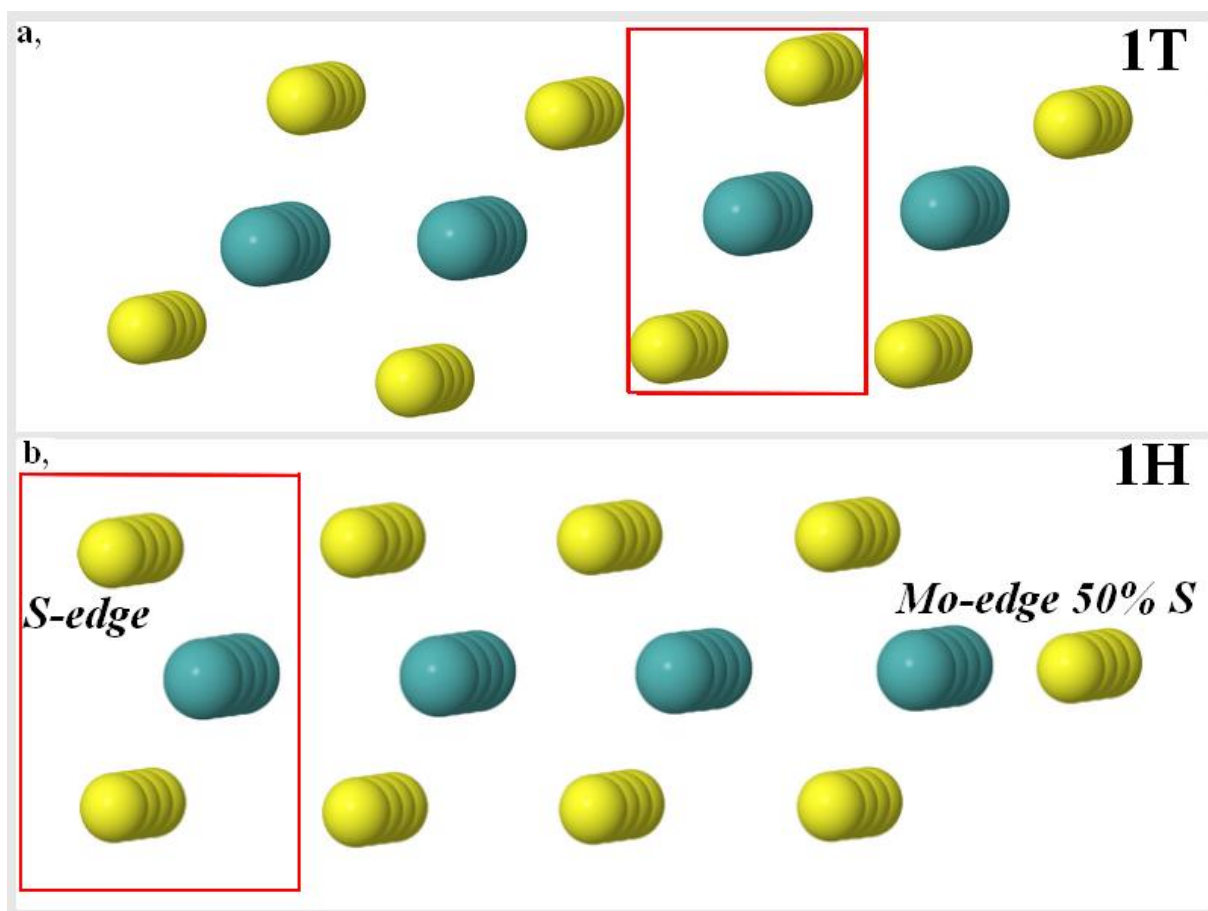
MoS_2 byl první z TMDs, který byl navržen jako vhodný katalyzátor pro HER, což obrátilo pozornost k elektrochemickým vlastnostem všech TMDs. Pro reakční mechanismus směřující k vývoji vodíku v kyselém prostředí je klíčovou částí reakce, při které dochází k navázání atomů vodíku k povrchu katalyzátoru. Avšak studie ukázaly, že navázání vodíku na povrchu MoS_2 je nevýhodné s porovnáním s jeho hranou [43]. Místo s nejvyšší efektivitou pro navázání vodíku je tedy jeho $10\bar{1}0$ hrana, kde se vodík váže na nekoordinované atomy síry. I když je samotný MoS_2 polovodič, elektronové stavy na hraně mají díky 1D lokalizaci kovový charakter, který podporující konverzi H^+ iontů na molekulu H_2 [44]. Kvůli tomuto jsou nejen MoS_2 , ale celkově TMDs vhodnými kandidáty k nahrazení již používanému Pt katalyzátoru při štěpení vody. Dále k jejich použití přispívá i jejich nízká cena, vysoké zastoupení v přírodě a fakt, že nejsou toxické.

Jednou z nevýhod MoS_2 je skutečnost, že aktivními místy MoS_2 jsou jeho hrany, to limituje jejich počet v materiálu. K tomu, abychom zvýšili katalytickou účinnost, je zapotřebí zvýšit počet aktivních míst, čili počet hran MoS_2 [16]. Dále je nutné zajistit, aby přenos náboje mezi aktivními místy a povrchem katalyzátoru byl rychlý a bezztrátový. K optimalizovanému přenosu náboje, a tedy k zvýšení kinetiky HER bylo použito několik druhů substrátu, kdy jako nejvýhodnější se jeví grafen [5,45]. U 2H polytypu byla registrována jako nejreaktivnější hrana Mo, která je zakončená molybdenovými atomy, avšak tato hrana je ještě z 50 % pokryta atomy síry [46], (viz obr. č. 3).

Experimentální studie elektrochemické aktivity na povrchu či hraně 2H- MoS_2 potvrzují zvýšenou reaktivitu hrany. Ukazují, že je i daleko rychlejší přenos náboje na hraně mezi elektrodou a chemickou látkou než na inertním povrchu [16]. Celkově je aktivita polovodičové 2H fáze limitována její vysokou elektrickou rezistivitou, která brání rychlému přenosu náboje. To lze částečně ovlivnit dopováním anebo zesíťováním 2H- MoS_2 s jiným materiálem, jehož bariéra pro přenos náboje bude velmi malá, příkladem může být grafen [47].

Nedávné studie prokázaly, že konverze 2H polytypu MoS_2 a WS_2 na 1T fázi má

za následek zlepšení katalytické HER účinnosti a mechanismus reakce při konverzi byl popsán Voirem et. al. [47]. K tomuto přispívá i článek Qiang Tanga a De-en Jianga potvrzující aktivitu pro HER i na povrchu 1T materiálu na rozdíl od 2H polytypu, který má povrch inertní [6].



Obr. č. 3: Modely hran se zvýrazněnou základní buňkou v červeném rámečku. a, pohled ve směru x na model hrany pro 1T struktury tvořený 4x4 základní buňkou b, 1H model tvořený 4x4 základní buňkou s vyznačenými typy hran. 1H struktura umožňuje dvě různé terminace hrany a to terminaci atomy síry (*S-edge*) a terminaci atomy molybdenu (*Mo-edge*).

Samozřejmě na výslednou elektrochemickou aktivitu ať už 1T či 2H fáze má vliv i jejich příprava. Příkladem může být Li-interkalace a následná exfoliace, kdy na základě použitých orgánolitných sloučenin (*n*-butyllithium či *t*-butyllithium) získáme rozdílné množství 1T polytypu [6]. Zatímco touto metodou připravený 2H-MoS₂ ztrácí polovodičový charakter, protože v d-orbitalech Mo atomů zůstává přebytečný náboj z Li atomů, 2H polytyp má částečně metalický charakter. Velmi častým produktem při Li-interkalaci je mix 1T a 2H polytypu [31]. Bohužel i v komerčně dostupných MoS₂ je různé zastoupení jednotlivých fází a to má výrazný

vliv na jejich elektrokatalytickou aktivitu pro HER. Xing Juan Chua et al. porovnávali mezi sebou 7 komerčních vzorků a pomocí XRD určili zastoupení fází ve vzorku. Následně zkoumali jejich katalytickou aktivitu pro HER v závislosti na rozlišnosti fáze, které vzorek obsahuje. Vzorek obsahující čistě jenom 2H polytyp měl nižší hodnotu potenciálu (okolo -0,59 V) a také hodnotu Tafelovy směrnice okolo 120 mVdec⁻¹, což prozrazuje, že rychlost HER je limitována Volmerovým krokem [48]. Vzorky obsahující 2H polytyp avšak s podílem (40%) 3R polytypu mají vyšší hodnoty jak přepětí (okolo -0,78 V), tak Tafelovy směrnice (vyšší než 150 mVdec⁻¹) [16]. U 2H-TaS₂ se očekává zvýšená elektrochemická aktivita pro HER reakce kvůli jeho kovovému charakteru. Jianping Shi et. al. připravili CVD technikou vzorek 2H-TaS₂ na substrátu ze zlata a následně ho použili k testování pro objasnění jeho katalytické aktivity pro HER. V rámci DFT výpočtů došli k závěru, že u 2H-TaS₂ je povrch stejně aktivní jako jeho obě hrany (S-hrana i Ta-hrana). Hodnoty ΔG_{H^*} byly pro Ta-hranu -0,04, S-hranu -0,10 eV a pro povrch 0,15 Na povrchu se vodík váže na S atomy [49].

Porovnání všech tří polytypů TaS₂ (1T, 2H a 3R) provedl Feng Ju et. al., kdy si nejdříve ve své práci připravili jednotlivé vzorky TaS₂ a následně zkoumali jejich rozdílnou aktivitu jako katalyzátoru pro HER. Prokázali, že 3R polytyp je nejreaktivnější a hodnotu přepětí měl 196 mV, zatímco 2H and 1T TaS₂ projevují horší reaktivitu pro HER s vyššími hodnotami přepětí 475 a 545 mV. Tafelova směrnice je dalším důležitým indikátorem pro aktivity materiálu jako katalyzátoru pro HER. Pro 1T a 2H TaS₂ naměřili hodnoty 158,9 a 104,4 mV/dec. A 3R TaS₂ disponuje, porovnáním s 1T a 2H, velmi malou hodnotou Tafelovy směrnice 85,1 mV/dec, což opět indikuje lepší katalytickou účinnost. Podle hodnoty Tafelovy směrnice HER na 3R-TaS₂ probíhá podle Volmerova-Heyrovského mechanismu [50].

2.6 Výpočetní chemie

Ab initio metody jsou častým nástrojem využívaným ve výpočetní chemii. Označení „ab initio“ znamená „od počátků“, jedná se o metody používající k popisu látek teoretické postupy založené na kvantové mechanice. U ab initio metod není potřeba znalosti experimentálních dat pro provedení výpočtů na rozdíl od semiempirických metod. Metody jsou založeny na řešení Schrödingerovy rovnice (SR), nejčastěji uváděné v její stacionární podobě:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (8)$$

kde $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ je vlnová funkce všech elektronů závisející na poloze jednotlivých elektronů \mathbf{r} a jader \mathbf{R} . Vlnová funkce není měřitelnou veličinou a z jejího kvadrátu můžeme určit

pravděpodobnost nalezení elektronu v prostoru. E je celková energie daného systému, \hat{H} je operátor celkové energie systému Hamiltoniův operátor-hamiltonián. Hamiltonián je vyjádřen několika členy:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{R_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \sum_{I,J} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_i Z_j}{|R_I - R_J|}. \quad (9)$$

První člen je operátor kinetické energie jader vyjádřený přes sumu hmotností všech jader M_i v jejich polohách R_i . Druhý člen zastupuje kinetickou energii elektronů, vyjádřený jako suma všech elektronů o hmotnosti m_e v poloze r_i . Další tři členy zastupují elektrostatické působení mezi elektrony a jádry, mezi elektrony navzájem a poslední člen vyjadřuje interakci mezi jádry vzájemně. Analytické řešení SR je limitováno na pouze pár výjimek a pro mnohačasticový systém (a tedy mnohačasticový \hat{H}) řešení nebylo nalezeno. To vedlo k zavedení různých aproximací, díky kterým budeme schopni nalézt řešení SR.

Prvním krokem k zjednodušení výpočtu mnohačasticového systému je Born-Oppenheimerova aproximace (adiabatická aproximace). Jádra atomů jsou asi 1800krát těžší než elektrony a na základě rozdílných hmotností a z nich vyplývajících rychlostí pohybu částic, můžeme systém ve výpočtech separovat na dvě části. Na systém pomalu se pohybujících jader a na rychle se pohybující elektrony v určité statické konfiguraci těchto jader. Vlnová funkce pak nabývá tvaru:

$$\Psi(\mathbf{r}_{1,\dots,n}, \mathbf{R}_{1,\dots,N}) = \psi(\mathbf{r}_{1,\dots,n}, \mathbf{R}_J) \phi(\mathbf{R}_{1,\dots,N}), \quad (10)$$

kde ψ reprezentuje vlnovou funkci elektronů ve statické konfiguraci jader \mathbf{R}_J a ϕ je vlnová funkce jader, kde jejich pozice jsou $\mathbf{R}_{1,\dots,N}$, $\mathbf{r}_{1,\dots,n}$ je označení pro pozici elektronů. Dosazením takto separované vlnové funkce do vztahu pro hamiltonián (9), dojde k jeho výraznému zjednodušení. Bezčasovou SR můžeme vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Po dosazení rovnice (11) do (10) vidíme, že jsme ztratili první člen, protože kinetická energie jader je nulová. Dalším členem je kinetická energie elektronového plynu \hat{T} , potenciální energie daná interakcí jednotlivých elektronů se statickým polem daným jádry \hat{V} a posledním

členem je potencionální energie daná interakcí elektron-elektron \hat{V}_{ext} . Tím stále není vyřešen problém mnohačasticového elektronového systému. Další problém je v nalezení tvaru pro člen popisujícího vzájemného působení elektronů \hat{V}_{ext} . V případě teorie funkcionálu hustoty, popsané níže, bylo nutné nalézt člen v takovém tvaru, aby pro jednotlivé elektrony nejenom dodržel Pauliho princip vylučnosti, ale také zároveň zamezil self-interakci elektronů.

2.6.1 Teorie funkcionálu hustoty

V posledních letech se právě teorii funkcionálu hustoty (DFT-Density functional theory) dostává zvýšené pozornosti kvůli její přijatelné výpočetní náročnosti pro výpočet elektronové struktury. Zároveň DFT metoda poskytuje typicky přesnější výsledky než výsledky získané výpočetně přibližně stejně náročnou HF metodou. Efektivita a přesnost výsledků je daná zahrnutím korelační energie do výpočtu, ale také použitím elektronové hustoty. Namísto řešení vlnové funkce závisující obecně na $3N$ proměnných (souřadnice všech N částic systému v čase), elektronová hustota závisí pouze na třech proměnných (x,y,z) . Namísto použití vlnové funkce popisující všechny elektrony systému lze tedy využít elektronovou hustotu dle následující definice

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (12)$$

Hohenberg a Kohn položili základy DFT pomocí dvou teorémů v roce 1964 [51], v roce 1998 za ně dostali Nobelovu cenu. Znění těchto teorémů je následující:

První Hohenbergův-Kohnův teorém (tzv. Existenční teorém)

„Pro libovolný systém interagujících elektronů je vnější potenciál $v_{ext}(\mathbf{r})$ jednoznačně určen základní elektronovou hustotou částic $n_0(\mathbf{r})$ (až na konstantu).“ Z tohoto teorému plyne, že elektronová energie základního stavu je tedy jednoznačným funkcionálem hustoty. Matematicky lze zapsat:

$$E_{el} = E_{el}[\rho]. \quad (13)$$

A externí potenciál je dán vztahem:

$$v_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^K \frac{Z_l}{r_{il}}, \quad (14)$$

popisujícím interakci elektronů s Coulumbickým potenciálem atomových jader.

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém (tzv. Variační teorém):

„Univerzální funkcionál energie $E[\rho]$, lze z hlediska hustoty definovat tak, aby byl platný pro jakýkoliv externí potenciální $v_{ext}(\mathbf{r})$. Pro konkrétní potenciál $v_{ext}(\mathbf{r})$ je přesně daná energie systému v základním stavu globálním minimem funkcionálu a hustota ρ , která snižuje hodnotu funkcionálu na minimum odpovídá hustotě v základním stavu $\rho_0(\mathbf{r})$.“

Matematicky lze tento teorém zapsat:

$$E_0 \equiv E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (15)$$

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém popisuje variační princip. Podle něj odpovídá funkcionál energie minimu právě základnímu stavu systému a každé jiné elektronové hustotě přísluší vyšší hodnota energie. Variací hustoty lze nalézt nejnižší možnou energii čili řešení v podobě nalezení systému v základním stavu.

Na základě výše uvedených teorémů sestavili Hohenberg a Kohn tvar pro funkcionál energie:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (16)$$

kde $T_S[\rho]$ je člen kinetické energie neinteragujícího elektronového systému, druhým členem je vyjádřen externí potenciál, dalším členem je vyjádřena klasická coulombická elektrostatičká energie a poslední člen výměnná-korelační energie $E_{xc}[\rho]$ obsahující veškeré kvantové efekty. Pomocí variačního principu lze nalézt elektronovou hustotu odpovídající nejnižší hodnotě energie ve tvaru Kohn-Shamových rovnic (12), (17) a (18):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (17)$$

a $v_{xc}(\mathbf{r})$ je dán funkcí derivace výměnně-korelačního potenciálu:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (18)$$

Stejně jako Hartree-Fockovy rovnice se i Kohn-Shamovy rovnice řeší metodou selfkonzistentně (*self-consistent field method SCF*), tzn. že jsou rovnice řešeny iterativně. Výsledná energie základní stavu nabývá tvaru:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - V_H - V_{nucl-nucl}. \quad (19)$$

Tím je zaručen úplný popis mnohaelektronového systému až na člen $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, který je znám pouze pro systémy s konstantní hodnotou elektronové hustoty. A tedy k přesnějšímu popisu systému (s menší chybou) byly zavedeny další aproximace popisující člen výměnně-korelační energie.

Nejznámější a také jedna z prvních byla aproximace lokální hustoty (*The local density approximation, LDA*):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (20)$$

ve které vystupuje $e_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, tato veličina označuje výměnnou korelační energii homogenního elektronového plynu vztaženou na jednu částici. A její hodnota je známá s velkou přesností. LDA je vhodné použít pro případy, kdy dochází k velmi pomalé změně elektronové hustoty v prostoru. Vlivem lokální hustoty LDA podceňuje ionizační energie. Na druhou stranu nadhodnocuje vazebné a kohezivní energie, které jsou pro tuto aproximaci typické. Následkem toho LDA aproximace zmenšuje hodnoty mřížkových parametrů a zvětšuje hodnoty elastických koeficientů ve srovnání s experimentálními daty.

Nejenom z těchto důvodů byla zavedena zobecněná gradientová aproximace (*The generalized gradient approximation, GGA*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}. \quad (21)$$

Z rovnice (21) je zřejmé, že GGA nebere v úvahu pouze lokální hustotu jako tomu je u LDA, ale také i gradientu funkce popisující lokální hustotu. Touto aproximací dojde k opravě podhodnocování délek vazeb, a tedy mřížkových parametrů systému.

2.6.2 Bázová reprezentace vlnové funkce

V DFT se jako báze nejčastěji používají rovinné vlny (plane waves). Každá vlnová funkce je vyjádřena pomocí lineární kombinace rovinných vln:

$$\psi_k(r) = \sum_G c_G e^{i(k+G)r}, \quad (22)$$

kde G je vektor reciproké mříže, k je vektor v první Broullinově zóně a člen c_G jsou rozvojové koeficienty.

Bázové reprezentace rovinných vln se využívá především kvůli totožné periodicitě jako je periodičita krystalu. Uplatňuje se tedy Blochův teorém, který umožňuje reprezentaci elektronové vlnové funkce přes diskrétní množinu rovinných vln. Další výhodou bázové reprezentace rovinných vln je snadná aplikovatelnost Fourierovy transformace. Díky tomu jsme schopni provádět části výpočtů v recipročním prostoru. Dále je ortogonální a nezávislá na pozici jader, díky těmto vlastnostem můžeme snadno zvýšit přesnost výpočtu zvětšením počtu rovinných vln. Avšak pro reprezentaci elektronů v blízkosti jader musíme zvýšit počet rovinných vln dosti podstatně a tím dochází k výraznému zpomalení výpočtu. Tento problém byl vyřešen zavedením pseudopotenciálů.

2.6.3 Pseudopotenciály

V případě popisu elektronů v blízkosti jádra musíme použít velmi vysoký počet rovinných vln, jelikož dochází k silnému působení jaderného potenciálu na vlnovou funkci projevující se silnými oscilacemi. Zvýšený počet bázových rovinných vln nám dramaticky zpomalí výpočet. K popisu elektronů, které jsou vzdálenější od jádra, není nutné použít tak velký počet bázových funkcí, protože nedochází k tak rapidním změnám vlnové funkce, jako při popisu elektronů v jeho těsné blízkosti jádra. Z tohoto důvodu se pro výpočty pevných látek využívá pseudopotenciálů, které umožňují snížení počtu bázových funkcí a zároveň dochází k zachování výpočetní přesnosti pro valenční elektrony. Při použití pseudopotenciálu uvažujeme rozdělení elektronů do dvou skupin, a to na valenční elektrony účastnící se chemických vazeb a na elektrony, které jsou v těsné blízkosti jádra, tzn. jsou blíže, než je mezní poloměr r_c (cutt of radius). Právě pro tyto elektrony nepotřebujeme až tak přesný popis a využíváme pro něj pseudopotenciálu, který je odlišný od exaktního elektrostatického potenciálu. Na druhou stranu valenční elektrony účastnící se na vzniku chemické vazby, chceme popsat co nejlépe, a tak zůstává pseudopotenciál (za hodnotou r_c) shodný s elektrostatickým potenciálem. Tím zkrátíme výpočetní čas a zachováme přesnost výpočtu.

První pseudopotenciály se objevily již v roce 1930, na ně navázaly ultraslabé pseudopotenciály (*Ultrasoft Pseudopotentials US*), potenciály zachovávající normu (*Norm-Conserving Pseudopotentials NC*) a nakonec PAW (*Projected augmented wave*). K popisu pevných látek se využívá PAW, což jsou pseudopotenciály s nízkým počtem bázových funkcí, a tedy i rychlou konvergencí. Při použití PAW ve výpočtech se explicitně řeší

jenom valenční elektrony, zatímco jádra jako taková se neberou vůbec v úvahu. Systém si pak můžeme představit jako elektrony a ionty a ne elektrony a jádra.

3 Praktická část

3.1 Motivace a cíl práce

Pokud jde o využití materiálu v praxi, je vhodné, aby byl na vzduchu stálý. Jestliže by docházelo k jeho oxidaci, mohlo by to negativně ovlivnit jeho vlastnosti a výhody, kvůli kterým jej používáme.

V nedávné studii Gao *et. al.* otevřeli otázku stability MoS₂ a WS₂ na vzduchu [52]. Až do této práce se považovaly všechny TMDs za stabilní, stejně jako v případě grafenu. Gao *et. al.* ve své práci studovali změny odehrávající se v jednovrstevnaté MoS₂ a WS₂ po dobu jednoho roku. Materiály byly uloženy po celou dobu v nádobě v laboratoři za normálních podmínek čili za atmosférického tlaku a laboratorní teploty. Ze SEM snímků byla zřetelná degradace v struktuře materiálu už po půl roce. Degradace probíhala od hran materiálu a hranic zrn [52]. Již dříve bylo dokázáno, že oxidace bulku a také i nanostruktur MoS₂ začíná na hranách a propaguje se směrem dovnitř krystalu [53,54]. Fotoluminiscenční spektra v práci Gao *et. al.* ukazují stárnutí materiálu a XPS dokázala přítomnost nově vznikající vazby Mo-O a W-O. Poměr prvků v materiálu se po jednom roce změnil z původních 1:2 na 1:1,33 v případě WS₂ a na 1:1,03 u MoS₂, což nasvědčuje substituci atomů kyslíku za atomy síry. Po roce došlo k celkové degradaci vzorků, což naznačuje, že dosavadní představa o stabilitě dichalkogenidů na vzduchu nemusí být platná [52]. To nás inspirovalo k provedení výpočtů, které by oxidaci MoS₂ osvětlily hlouběji.

V rámci této diplomové práce jsme se tedy zabývali studiem oxidace na hranách polytypu jedné vrstvy 2H (označujeme jako 1H) a 1T-MoS₂ a TaS₂. K tomu, aby výpočty byly přesné, je potřeba nejdříve nalézt zoptimalizované struktury, kdy v případě TaS₂ jsme základní motiv převzali z bakalářské práce [1]. Nalezením zoptimalizovaného („stabilního“) motivu, v tomto případě nanostripu o velikosti 4x4 základních buněk, jsme mohli dále pokračovat ve výpočtech spjatých s oxidací. (viz *kap. Oxidace MoS₂ a Oxidace TaS₂*). Pro přehlednost jsme uvedli výsledky pouze pro 1H polytypy MoS₂, TaS₂ a 1T-MoS₂.

3.2 Model hrany

Jako model hrany jsme si vytvořili nanostripe, kdy jsme vycházeli z jednovrstevnatého 2H-MoS₂ a 2H-TaS₂, dále z jednovrstevnaté 1T struktury MoS₂. Nanostripe je model hrany

vhodný pro periodické okrajové podmínky. Vytvoří se supercelá odpovídající několika základním buňkám (pro nás čtyři v obou směrech, tj. 4x4) a ta se pak „odřízne“ v daném směru vložením vakua. Vznikne proužek látky se dvěma hranami periodický v jedné dimenzi – nanostripe. Takto zvolený model je velikostí dostačující pro objasnění dějů, odehrávajících se na hraně materiálu a zároveň není výpočetně až tak náročný. Pro potvrzení našich výsledků jsme část výpočtů prováděli na hraně 6x4, avšak výpočetní náročnost nám rapidně stoupla.

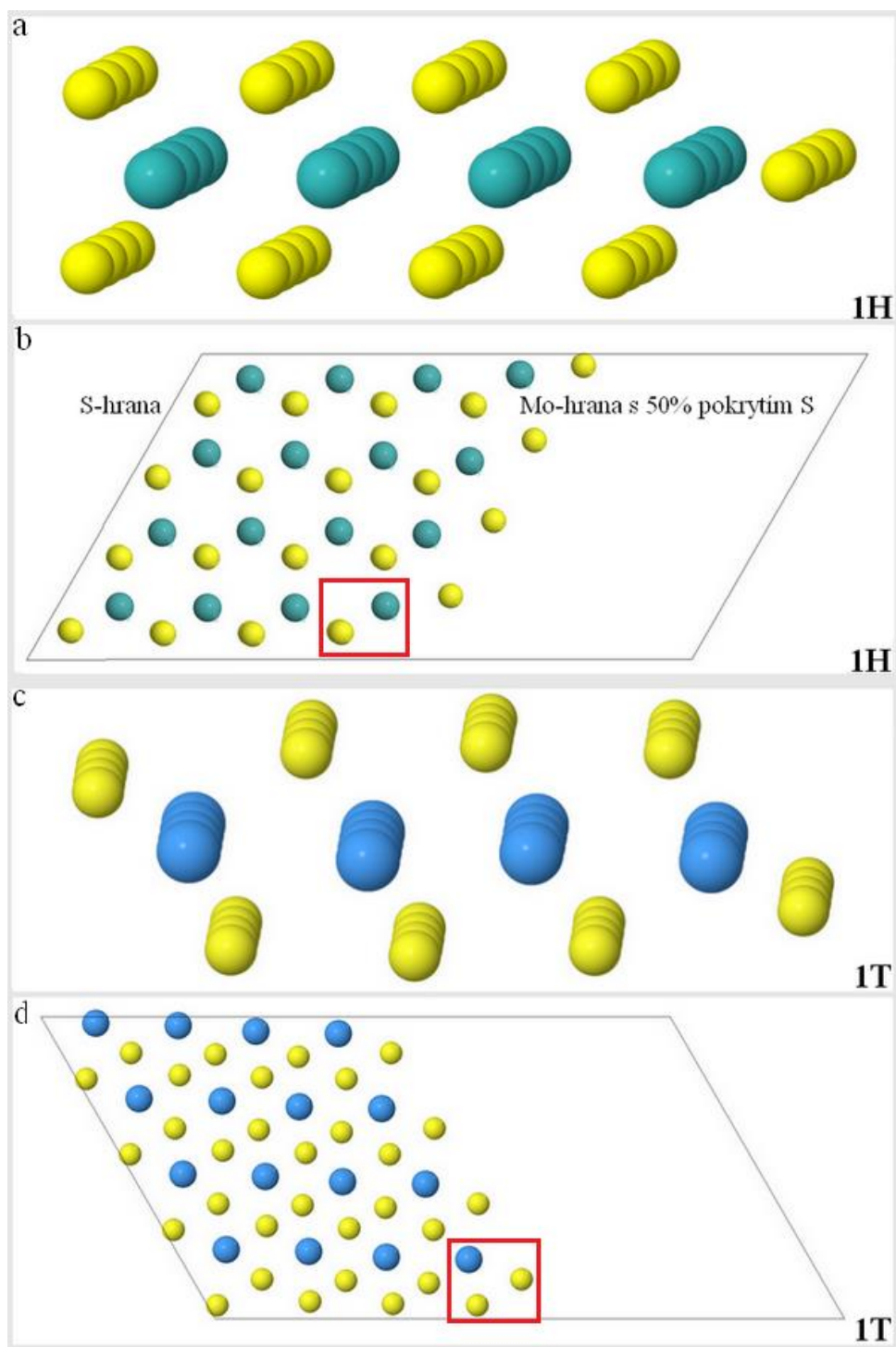
Nanostripe se periodicky opakuje v x-souřadnici, zatímco podél směrů y a z bylo vloženo vakuum. Velikost vakua jsme nastavili na hodnotu 12 Å v [001], a podél [010] 8 Å, což je dostačující k zamezení vzájemné interakce s periodickým obrazem nanostripu.

Strukturní zakončení (uspořádání atomů na hraně) jednovrstevnatého 1T-MoS₂ je na obou stranách nanostripu stejné, což ale neplatí u 1H struktur. 1H struktura má jednu hranu zakončenou sírovými atomy (označovaná jako S-hrana) a druhou atomy kovu, v našem případě Mo- a Ta-hrana (*viz obr. č. 4*). My jsme se zaměřili na hrany zakončené atomem kovu, které by měli být energeticky stabilnější než S-hrany. Dle předchozích prací totiž u MoS₂ za reálných podmínek nalezneme častěji hranu zakončenou Mo atomy než sírovými [55].

Nutno dodat, že Mo-hrana může být pokrytá sírovými atomy v závislosti na její přípravě a okolních podmínkách. V podmínkách se zvýšeným obsahem atomů S v okolní atmosféře je stabilní Mo-hrana s 50% či 100% pokrytím S atomy, zatímco při přípravě metodou CVD byly nalezeny Mo-hrany s 0% anebo 50% pokrytím S atomy [41]. Nejenom studie P. Raybauda *et. al.* prokázala, že nejstabilnější hranou je Mo-hrana pokrytá z 50% sírovými atomy [56,57]. Výpočty jsme si ověřili a jako „standard“ pro následné výpočty oxidace jsme zvolili Mo-hranu MoS₂ (Ta-hranu TaS₂), která byla pokryta z 50 % atomy síry. V našem modelu (nanostripe 4x4) je Mo-hrana (Ta-hrana) pokryta dalšími čtyřmi atomy síry, které jsou vázány individuálně na čtyři atomy molybdenu (tantalu) (*viz obr. č.3,4*).

Abychom se lépe v jednotlivých konfiguracích orientovali, zavedli jsme si notaci, kdy čistou hranu označujeme jako Mo₄S₄ (není ani oxidovaná ani substituovaná). Hranu, na kterou je adsorbován jeden atom kyslíku označujeme jako Mo₄S₄O. A hranu, kdy substituujeme jeden atom kyslíku za jeden atom síry, značíme Mo₄OS₃. V této nomenklatuře tedy ihned poznáme, jestli se jedná o substituci anebo adsorpci, a tedy jestli došlo k vazbě mezi atomem kyslíku se sírou anebo kovem hrany v závislosti na pozici atomu kyslíku v nomenklatuře. Zároveň pro rychlé rozpoznání struktury označujeme jednovrstevnaté MoS₂

jako 1H. Správně bychom měli uvádět jedna vrstva (*single layer*) 2H-MoS₂, avšak takový název se nám v tomto případě zdál zdlouhavý.



Obr. č. 4: Model hrany 1H a 1T hrany. a, pohled ve směru x na 1H model MoS_2 , b, 1H model tvořený 4×4 základní buňkou s vyznačenými zakončeními hran: S-hrana a Mo-hrana s 50% pokrytím S, c, pohled ve směru x na 1T model TaS_2 d, 1T model tvořený 4×4 základní buňkou. Atomy S jsou žluté, Mo modrozelené a Ta modré. V červeném rámečku je vždy jedna základní buňka.

3.3 Nastavení parametrů

Abychom byli schopni pochopit, co se děje při různých typech reakcí, využíváme metody umožňující popsat tyto děje na atomární úrovni. V této práci jsme popsali stabilitu na vzduchu 1H a 1T-MoS₂ a 1H-TaS₂ včetně důležitých intermediátů pomocí užití programu VASP (*Vienna ab-initio Simulation Package*). Nutno poznamenat, že VASP reprezentuje vlnovou funkci na bázi rovinných vln a pseudopotenciálů. Program byl vyvinut ve Vídni prof. Kressem a prof. Furtmüllerem a doteď je inovován [58,59].

VASP obsahuje několik vstupních souborů, konkrétně INCAR, KPOINTS, POSCAR a POTCAR. V souboru INCAR nastavujeme parametry, které určují, s jakou přesností chceme výpočet provádět (geometrickou, elektronickou). Hodnotu ENCUT, která nám udává, kolik rovinných vln s kinetickou energií nižší, než je nastavená hodnota ENCUT v INCARU, je zahrnuto v bázi. Hodnotu cutoff (ENCUT) jsme nastavili na 350 eV, tato hodnota převyšuje implicitně nastavenou hodnotu v POTCARU. Přesnost pro geometrickou relaxaci (EDIFFG) jsme nastavili na hodnotu $5 \cdot 10^{-5}$, tzn. relaxace se zastaví tehdy, když bude energetický rozdíl mezi dvěma jednotlivými geometrickými kroky menší než námi nastavená hodnota.

Dále v INCARU uvádíme, o jaký typ výpočtu se jedná a jaký funkcionál chceme použít. V našem případě popisujeme systémy zahrnující slabé van der Waalovy síly, a proto jsme pro naše výpočty zvolili funkcionál optB86b-vdW. Tento funkcionál je z řady optimalizovaných vdW-funkcionálů a jedná se o funkcionál dobře popisující strukturní vlastnosti vrstevnatých materiálů [60]. Naším modelem je hrana, která může být i u nemagnetického MoS₂ spinově polarizovaná, proto jsme v INCARU zahrnuli tuto možnost tagem ISPIN = 2.

Ve výpočtech hraje velkou roli hodnota použitých k-bodů, kterou nastavíme ve vstupním souboru KPOINTS. Nastavili jsme počet k-bodů na hodnotu 3x1x1. Zvýšený počet v x-souřadnici je dán tím, že náš model je 1D materiálem a tedy periodicky se opakuje v [100] směru. Ve směrech [001] a [010] je vakuum, tudíž není ani potřeba zvýšeného počtu k-bodů. V souboru POTCAR nalezneme údaje vztahující se k jednotlivým prvkům a údaje vztahující se k jednotlivým pseudopotenciálům. Jelikož naše hrana obsahuje více než jeden prvek, je soubor POTCAR vytvořen spojením jednotlivých POTCARŮ pro dané prvky. Je nutné dodržet stejné pořadí prvků v souboru POSCAR, tak jak jsme prvky seřadili v POTCARu.

3.3.1 *Nudged elastic band*

Jedním z problémů teoretické chemie a studia pevných látek je nalezení dráhy s co nejnižší energií pro přeskupení atomů či skupiny atomů z jedné stabilní konfigurace do jiné. Hledáme tedy vždy reakční dráhu, při které je nutno překonat co nejnižší energii (sedlový bod nadplochy). Právě energie, kdy dochází k změně z výchozího stavu do tranzitního stavu (stav s nejvyšší potenciační energií při přeskupování atomů), se nazývá aktivační energie a hraje hlavní roli pro veškeré chemické reakce. Popis energetického průběhu reorganizování vazeb mezi původní stabilní konfigurací a konfigurací konečnou popisujeme jako reakční koordinátu.

Pro hledání sedlových bodů a nalezení energeticky nejvýhodnějších drah se používá mnoho metod. Mezi ně patří i NEB (*Nudged elastic band*), která je implementována v programu VASP. NEB funguje na základě optimalizace intermediátů (poloh atomů modelujících danou reakční dráhu). U každého z intermediátů hledáme jeho energeticky nejvýhodnější atomové uspořádání, avšak zároveň zachováváme jeho návaznost na okolní intermediáty. Tato optimalizace je dána spojením jednotlivých intermediátů pomocí pružných sil působících podél reakční dráhy [61,62].

V našich výpočtech jsme využili NEB pro výpočet reakční bariéry pro disociaci molekuly kyslíku na hraně a pro vytvoření SO₂ z adsorbovaných atomů kyslíku. Provádíme-li výpočty pomocí NEB musíme si nejdříve vybrat počáteční (tedy reaktanty) a konečnou (produkty) polohu atomů pro reakční dráhu, kterou chceme popsat. Obě tyto struktury musí být dobře zoptimalizované a měly by být co nejstabilnější. Mezi jednotlivými fixními strukturami (počáteční a konečná) si vybereme počet intermediátů a vytvoříme pro ně jednotlivé POSCARY. Do souboru INCAR zadáme parametry charakterizující NEB výpočet. Jedním z nich je IMAGES udávající počet intermediátů, doporučuje se volit lichý počet. My jsme počítali dráhy s třemi anebo pěti intermediáty. Dalším parametrem je SPRING, u které jsme nastavili hodnotu -5, která odpovídá variantě climbing image NEB.

Ve složce obsahující vstupní soubory (INCAR, POTCAR, KPOINTS, job_file) vytvoříme pro všechny soubory POSCAR samostatné složky, které číslujeme od hodnoty 00, 01, 02, ... XY. Ve složce 00 se nachází POSCAR pro počáteční strukturu a v složce nesoucí nejvyšší číslo (zde XY) je POSCAR s konečnou strukturou. Takto připravený výpočet pro určitou dráhu můžeme spustit. Ve složkách obsahující intermediáty obdržíme výstupní data, z kterých zrekonstruujeme reakční dráhu.

3.4 Oxidace MoS₂

V této kapitole jsme shrnuli celkový proces oxidace odehrávající se na hraně 1H a 1T-MoS₂. Výpočty byly prováděny na našem modelu hrany (4x4 nanostripe), kdy jsme se zaměřili na děje odehrávající se na Mo-hraně pokryté z 50% atomy síry. Výběr modelu je zdůvodněn v kap. 3.2. *Model hrany*.

Výpočty celkového procesu oxidace odehrávajícího se u monovrstev 1H a 1T-MoS₂ jsme v textu rozdělili na kapitoly týkající se termodynamiky a kinetiky reakce. Pro větší přehlednost rozebereme nejdříve termodynamiku u 1H a 1T polytypu zvlášť, dále jsou uváděny souhrnné informace o kinetice reakcí pro oba polytypy a na závěr kapitoly porovnáme mezi sebou všechny aspekty procesu odehrávajících se v průběhu procesu stárnutí u obou polytypů MoS₂.

3.4.1 Termodynamika

K vyšetření celkového procesu jsme se zabývali oběma typy výpočtů, které mohou z termodynamického hlediska probíhat, a to: *a*, adsorpci kyslíku na hraně *b*, substituci síry atomem kyslíku. K popsání interakce kyslíku na hraně u obou polytypů (1H a 1T) MoS₂ jsme prošetřili všechny jeho možné konfigurace na hraně a posoudili jeho termodynamickou stabilitu v těchto konfiguracích. Termodynamickou stabilitu adsorbovaných atomů O v různých místech hrany lze posoudit z formační energie E_{ox} vypočtené pomocí následující rovnice (23)

$$E_{ox} = E_{MoS_2+n*O} - E_{MoS_2} - n * \mu_O. \quad (23)$$

Člen E_{MoS_2+n*O} je totální energie MoS₂ hrany s *n* atomy kyslíku adsorbovaných na atomech síry. Tato hodnota je vypočtena se zahrnutím geometrické relaxace atomů kyslíku na hraně odpovídající určité konfiguraci. Čistá hrana, na kterou umístíme kyslík do daných poloh, je též zrelaxována a její energie je E_{MoS_2} , tzn. jedná se o nezoxidovanou hranu MoS₂. Pro zjednodušení geometrických relaxací a realističnosti výpočtů jsme přidávali atomy kyslíku postupně. Prošetřujeme-li konfiguraci s dvěma atomy kyslíku na hraně, vycházíme z již zrelaxované hrany s jedním atomem a na tuto hranu vložíme další atom kyslíku do všech možných poloh a zrelaxujeme hranu.

V rovnici (23) dále vystupuje chemický potenciál kyslíku μ_O , který jsme vypočítali jako

polovinu energie jedné molekuly kyslíku v plynném skupenství. Chemický potenciál obecně závisí na teplotě a tlaku, v našem případě jsme tuto závislost zanedbali. Výpočet za určité teploty a tlaku by měl smysl, pokud bychom chtěli napodobit podmínky odpovídající konkrétnímu experimentu.

Dalším termodynamickým dějem, který se na hraně může odehrát, je substituce. Substituce je proces, při kterém dochází k záměně jednoho atomu nebo skupiny atomů za jiné. V našem případě vystupují v substituci atomy síry hrany, které jsou nahrazovány atomy kyslíku. Výpočet formační energie jsme prováděli dle následující rovnice:

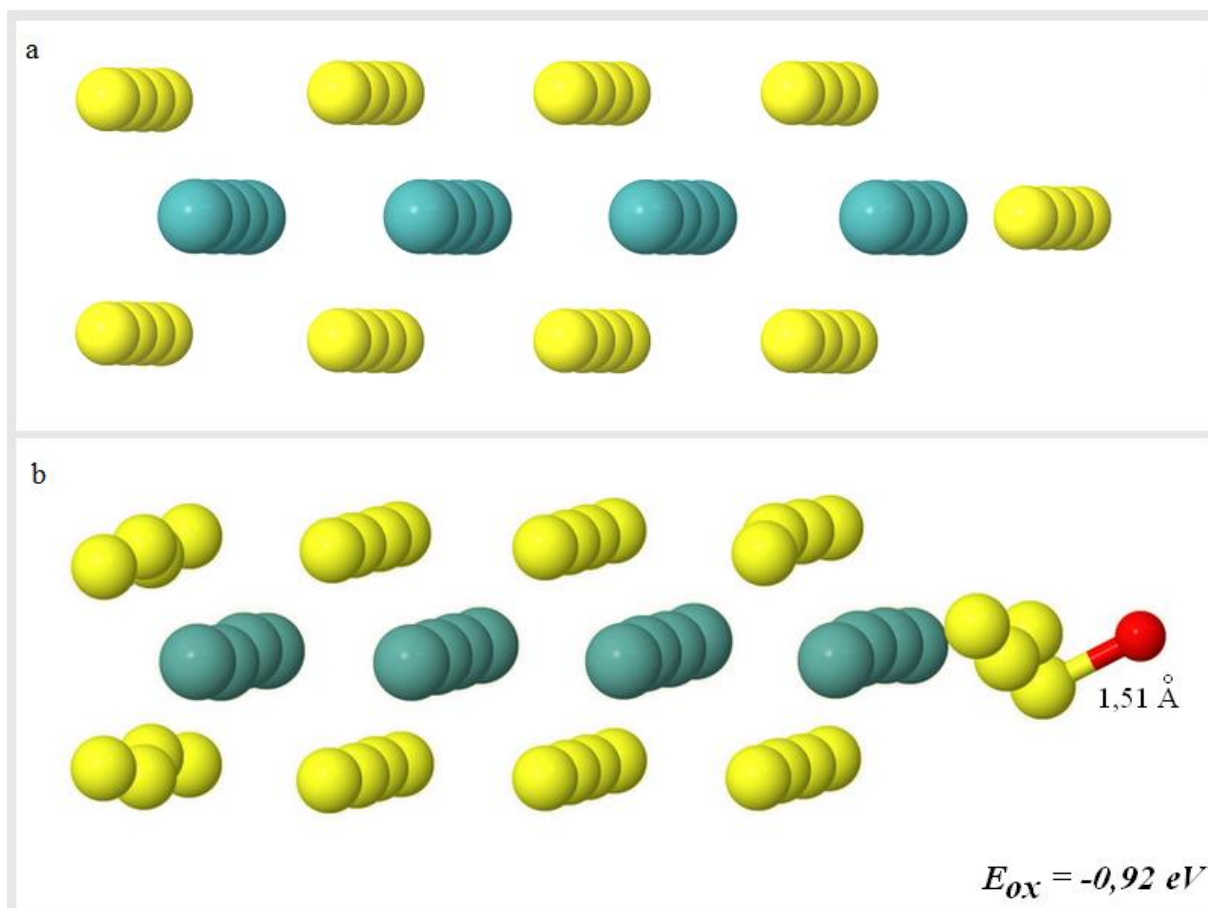
$$E_{subst} = E_{MoS_2+n*O-n*S} - E_{MoS_2} - n * \mu_O + n * \mu_S, \quad (24)$$

kde $E_{MoS_2+n*O-n*S}$ je energie hrany, ve které je n atomů kyslíku umístěno za n atomů síry, tzn. že se jedná o energii, kdy dochází k relaxaci kyslíku nacházejícího se namísto původního atomu síry v hraně. E_{MoS_2} je energie čisté hrany, kterou jsme již výše definovali jako „standartní“, čili není ani oxidovaná a ani nijak substituovaná. μ_O, μ_S jsou chemické potenciály pro atom kyslíku a atom síry, v tomto pořadí a n označuje počet atomů kyslíku a síry, které byly substituovány. Chemický potenciál síry byl vypočítán jako rozdíl energie molekul H_2S a H_2 v jejich plynných skupenství. Rozhodli jsme se pro výpočet chemického potenciálu síry z molekuly H_2S , protože molekula sulfanu je velmi často využívána při přípravě monovrstev MoS_2 [63].

1H-MoS₂

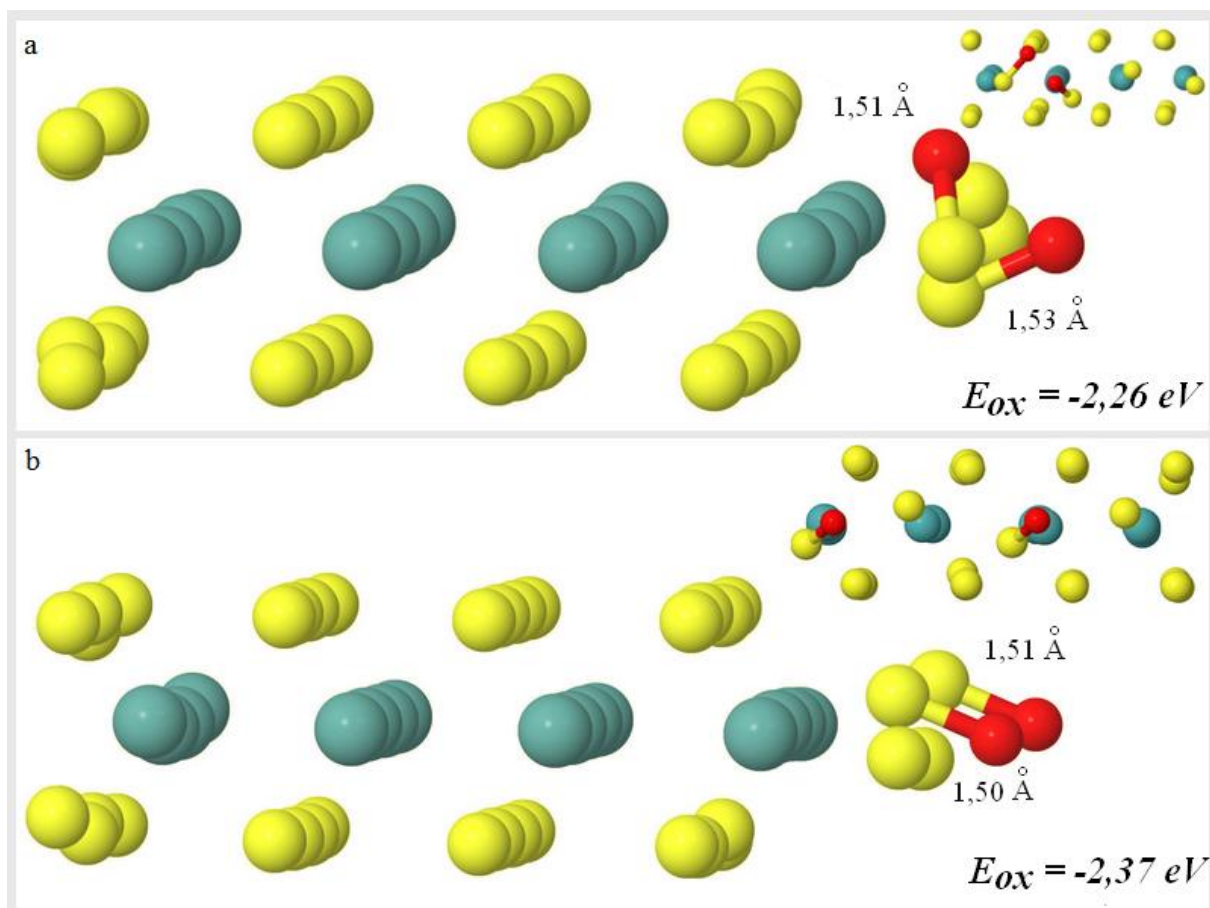
Adsorpce na S atomech hrany:

Formační energie pro navázaný jeden kyslík na hraně (1H-Mo₄S₄O) je -0,92 eV (viz. Obr. č. 5). Negativní hodnota značí, že tento děj je termodynamicky výhodný– endotermický. Atom kyslíku se naváže na atom síry na hraně, nehledě na počáteční polohu (i když jej na počátku relaxace umístíme nad atom molybdenu na hraně). Délka vzniklé vazby S-O je 1,51 Å. Tato délka odpovídá kovalentnímu charakteru vazby mezi atomy. Zároveň jsou naše hodnoty formační energie a délky vzniklé vazby podobné výsledkům Santoshe *et. al.*, kteří se zabývali výpočty adsorpce a substituce kyslíku na povrchu MoS_2 . Jejich formační energie pro navázání jednoho atomu kyslíku na povrchu MoS_2 je -1,12 eV a délka vzniklé S-O vazby 1.487 Å [64].



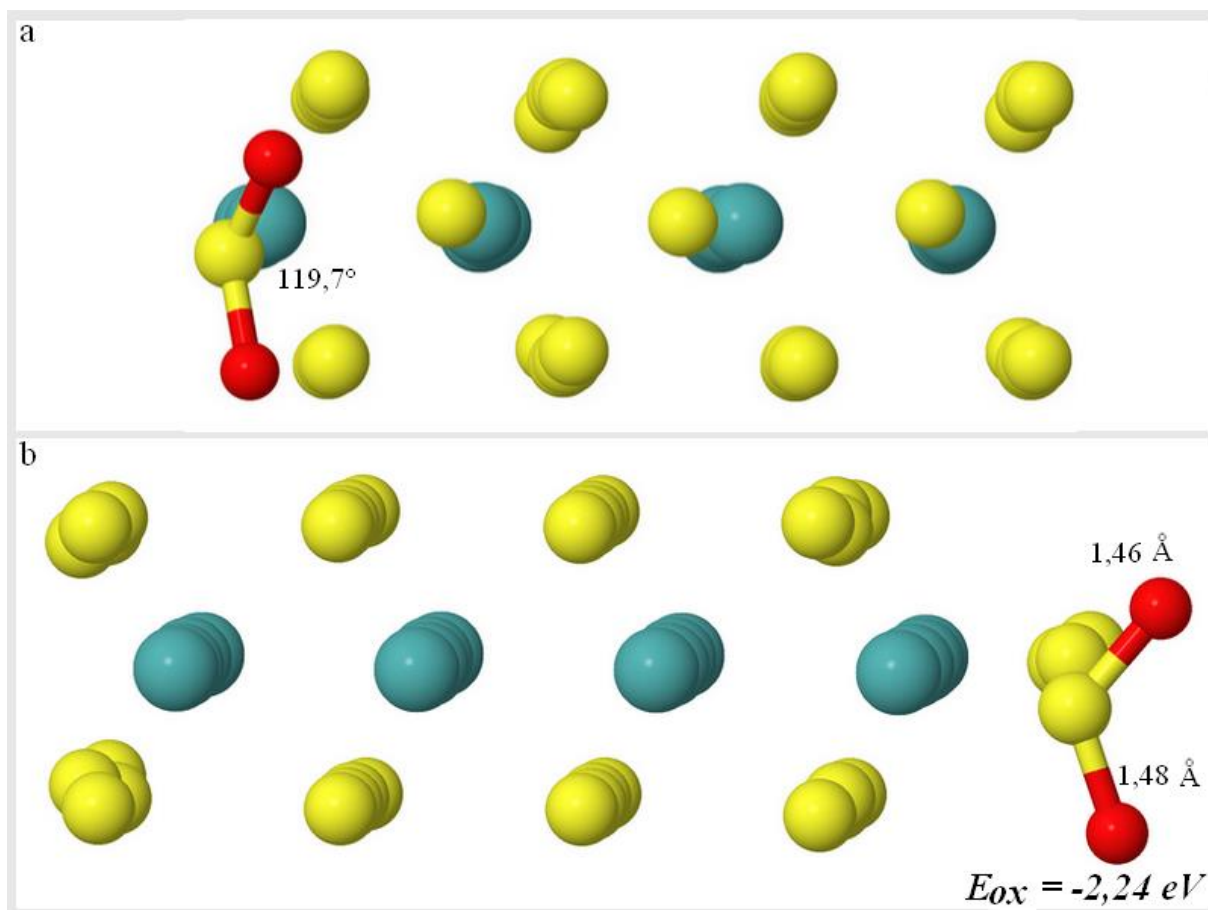
Obr. č. 5: Struktury 1H-MoS₂ a, hrana 1H-MoS₂ před adsorpcí, b, po adsorbování jednoho kyslíku na S atom hrany 1H-MoS₂.

Při navázání dvou atomů kyslíku na náš model hrany 1H jsou možné tři konfigurace. Jednou z nich je uspořádání atomů kyslíku vedle sebe na sousedních atomech síry. Další je taková, kdy atomy kyslíků jsou navázány ob jeden atom síry a poslední konfigurací je vytvoření SO₂ skupiny na jednom z atomů síry. Adsorpce dvou atomů kyslíku v konfiguraci vedle sebe a ob jedno je znázorněno na obr. č. 6. Výsledné energie pro 1H-Mo₄S₄O₂ jsou -2,26, -2,37 a -2,24 eV v pořadí, ve kterém jsme vyjmenovali strukturální uspořádání výše. Vznikající S-O vazba se pohybuje okolo hodnoty 1,51 Å a dochází k lehkému zdeformování struktury. Při navázání atomů kyslíku v konfiguraci ob jeden atom síry (obr. č. 6 b) pozorujeme vysunutí atomů síry mimo původní rovinu S atomů na hraně, zatímco v případě dvou atomů vedle sebe se atomy kyslíků navážou tak, aby byly co nejdále od sebe a omezily tím vzájemné odpudivé síly.



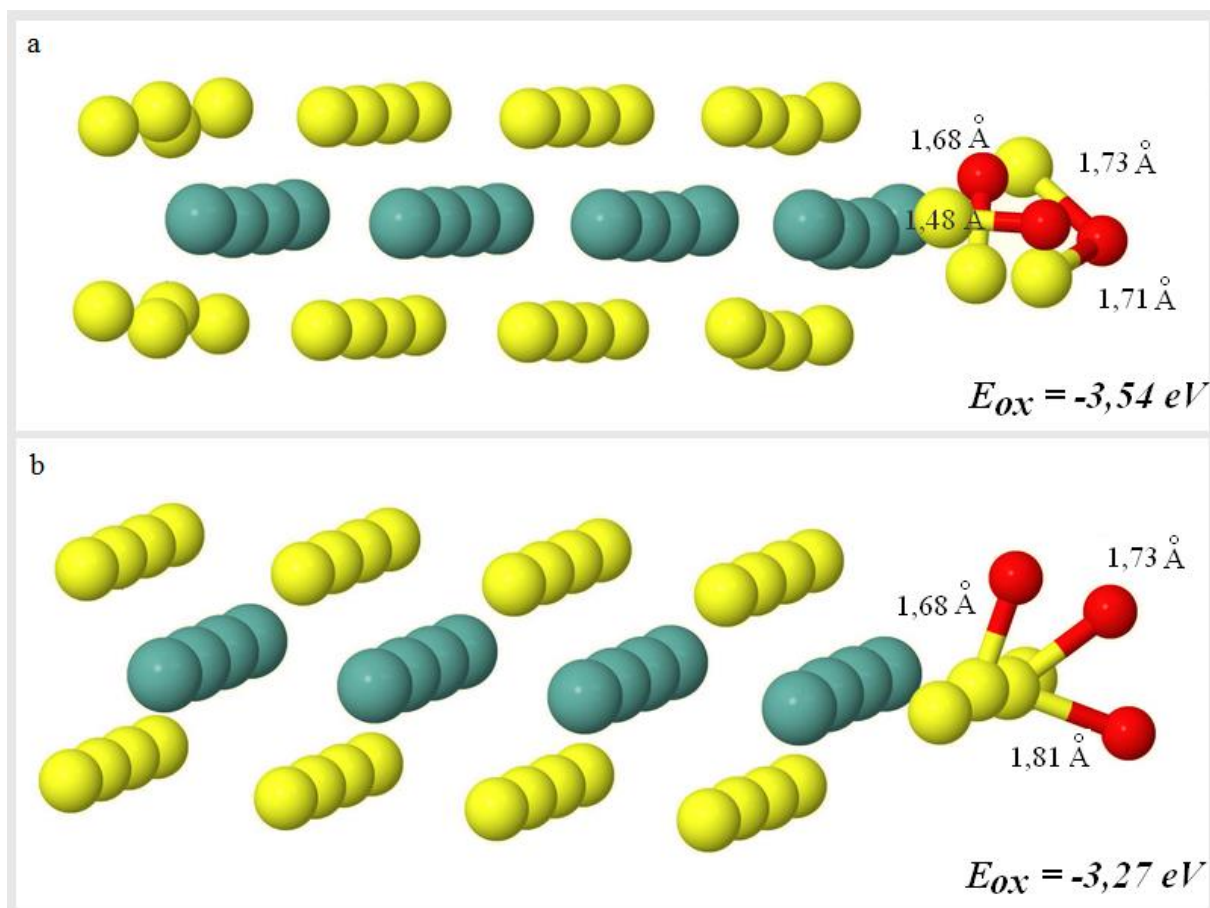
Obr. č. 6: Struktury 1H-MoS₂ a, adsorpce dvou atomů kyslíku na hraně 1H-MoS₂ v konfiguraci ob jeden atom síry, b, adsorpce dvou kyslíků na S atomy hrany 1H-MoS₂ v uspořádání vedle sebe.

Při vytvoření SO₂ skupiny na S atomu hrany se daný atom výrazně posune oproti své původní poloze - vazba mezi tímto S atomem a atomem Mo se prodlouží o 1,09 Å. Délka S-O vazby u takto vzniklé SO₂ skupiny na hraně je 1,46 a 1,48 Å a dihedrální úhel 119,7° (obr. č. 7). Oba tyto údaje jsou v souladu s parametry pro izolovanou SO₂ molekulu [65]. Zároveň je vazebná energie SO₂ skupiny v hraně pouhých 0,35 eV, takže její odstranění z hrany je velmi snadné a vede k vytvoření vakance. Do takto vytvořených vakancí se může navázat atom kyslíku. Tento proces bude řešen dále v textu, viz *Substituce kyslíku*.



Obr. č. 7: Struktury 1H-MoS₂ a, pohled z y- směru na vytvořenou SO₂ skupinu na hraně, b, adsorpce dvou atomů kyslíků na S atom hrany 1H-MoS₂ za vytvoření SO₂ skupiny.

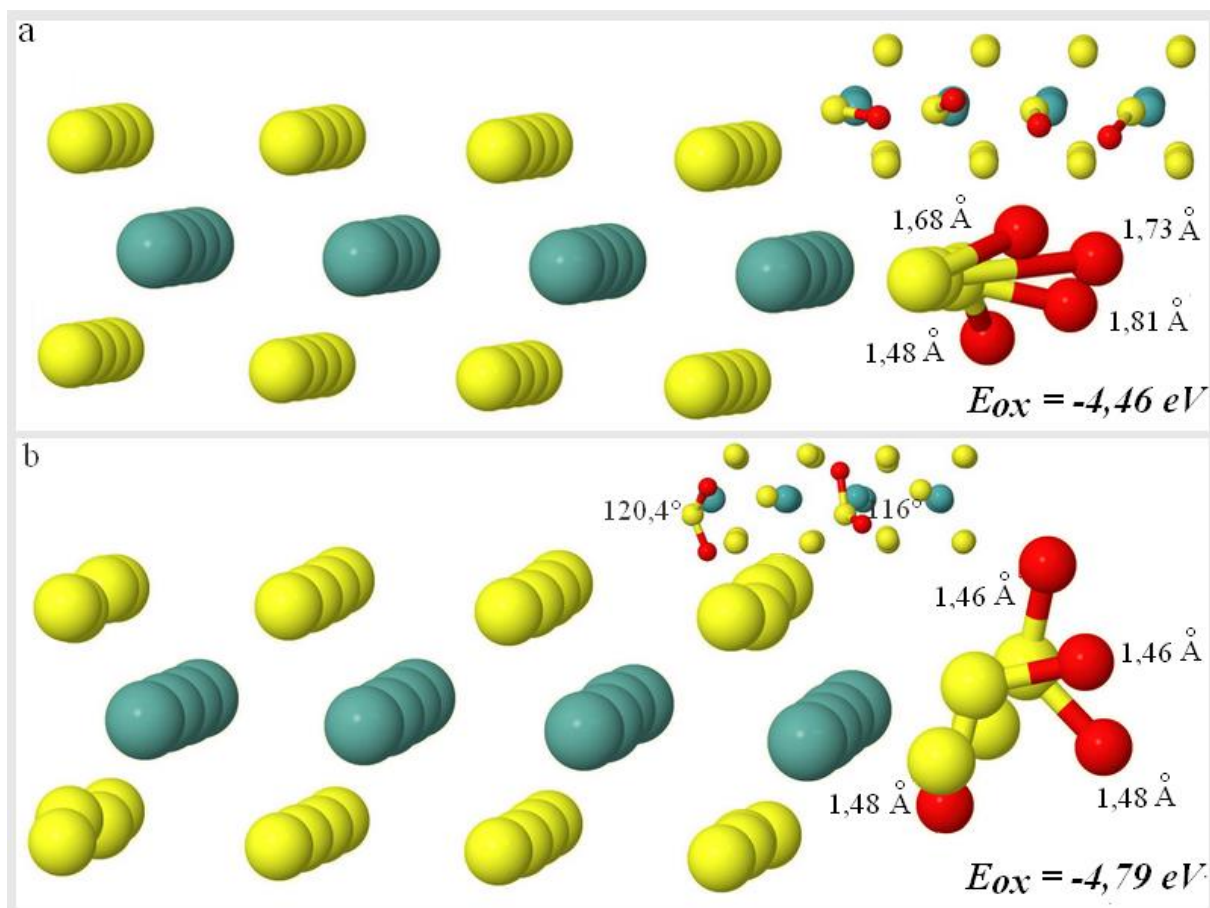
Tři atomy kyslíku se mohou vázat na hranu ve třech různých konfiguracích. Jednou z nich je navázání každého atomu kyslíku na jeden atom síry ($E_{ox} = -2,81$ eV). Dále adsorpce tří atomů kyslíku za vzniku můstkového atomu mezi dvěma atomy síry s formační energií $-3,54$ eV anebo navázání v konfiguraci za vytvoření jedné SO₂ skupiny a zbývající třetí kyslík je adsorbovaný na S atomu ($E_{ox} = -3,27$ eV). Takto vzniklá konfigurace je energeticky mnohem výhodnější než při navázání atomů kyslíku jednotlivě na atomy síry. S vyšším počtem kyslíků na hraně dochází i k zvětšení délky vazby mezi S-O atomy. U SO₂ skupiny se prodlužuje vazba z $1,46$ Å a $1,48$ Å až na $1,73$ Å nebo $1,81$ Å.



Obr. č. 8: Struktury 1H-MoS₂ a, adsorpce tří atomů kyslíku na hraně 1H-MoS₂ za vytvoření můstku mezi dvěma S atomy, b, adsorpce tří kyslíků na S atomy hrany při vytvoření SO₂ skupiny 1H-MoS₂.

Při adsorpci čtvrtého kyslíku je základní konfigurací adsorpce jednoho O na každý z atomů síry na hraně, čemuž odpovídá energie -4,46 eV. Avšak vytvoření dvou SO₂ skupin je energeticky výhodnější díky nižší formační energii -4,79 eV. Délka vazeb S-O v SO₂ skupině je 1,46 až 1,48 Å a velikost dihedrálního úhlu je 116° a 120,4°.

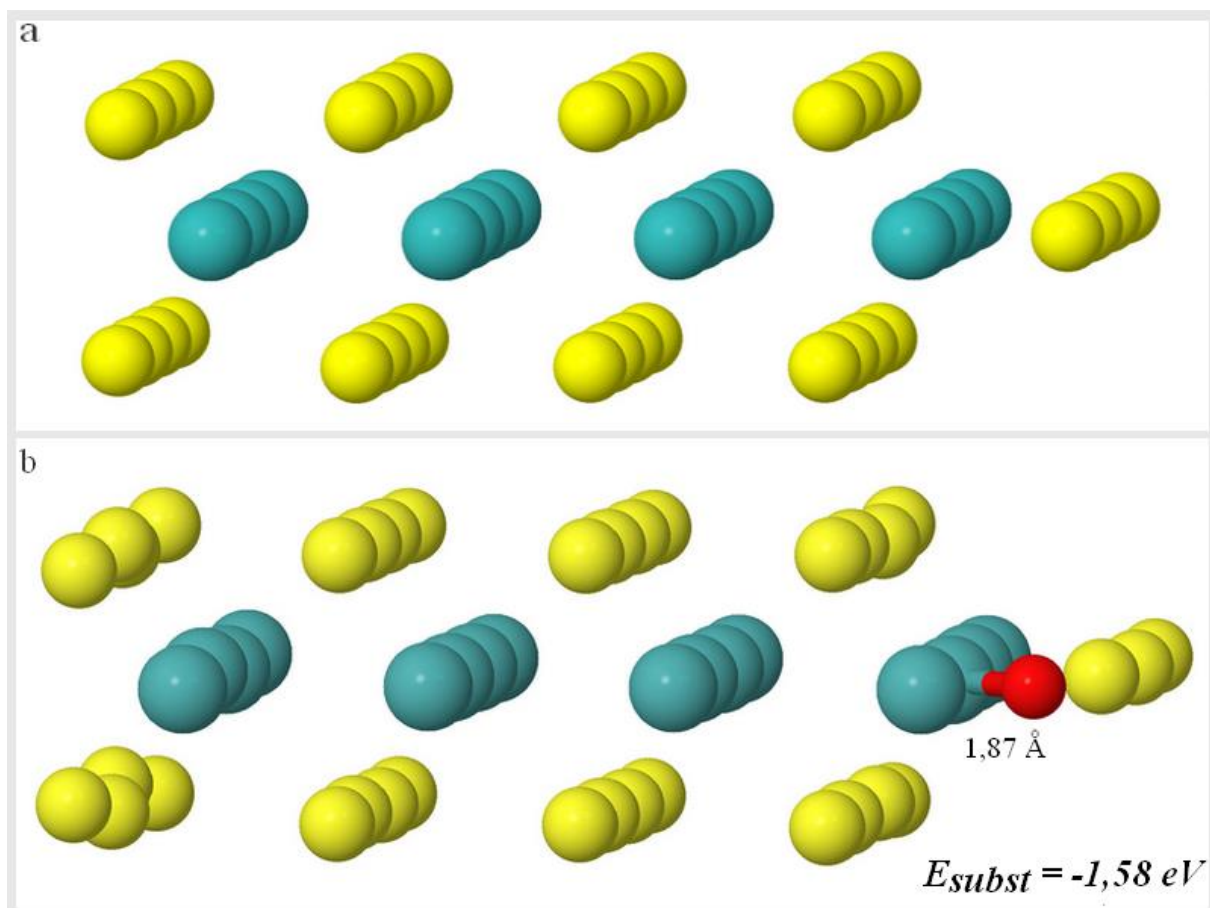
Dalším častým jevem odehrávajícím se na hraně, je nárůst magnetismu vlivem změny elektronického rozložení náboje (změně v rozmístění elektronů v jednotlivých orbitalech). U 1H-MoS₂ jsme nepozorovali změnu magnetického momentu oproti čisté hraně (2,0 μ_B), až na případ, kdy docházelo k úplné adsorpci anebo substituci hrany, tzn. u 1H-Mo₄S₄O₄ a 1H-Mo₄O₄S₀. Tyto hrany měly magnetický moment nulový.



Obr. č. 9: Struktury 1H-MoS₂ a, adsorpce čtyř atomů kyslíku na čtyřech atomech S na hraně 1H-MoS₂, b, adsorpce čtyř kyslíků za vytvoření dvou SO₂ skupin na hraně 1H-MoS₂.

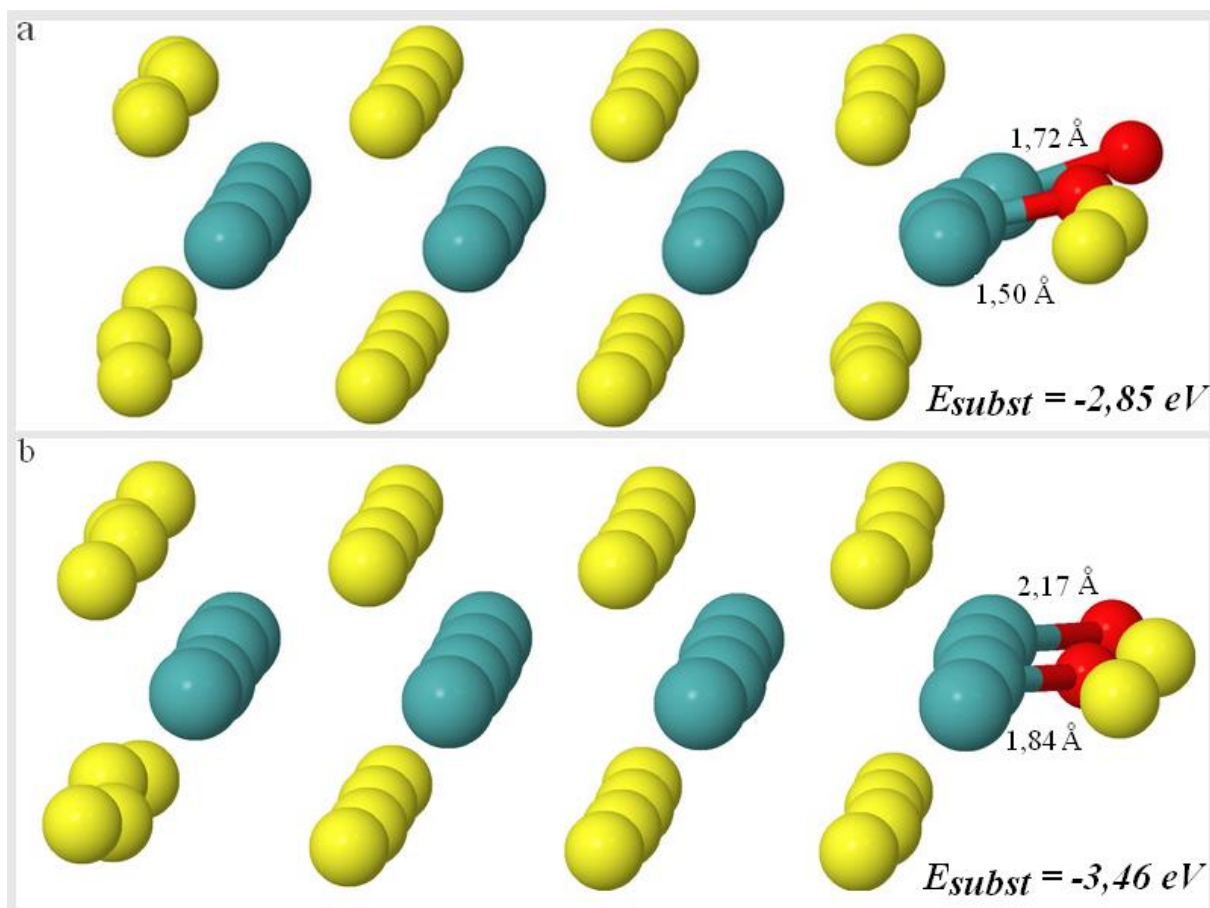
Substituce kyslíku

Prvním krokem je výpočet formační energie pro substituci jednoho atomu kyslíku za jeden atom síry. Výsledná energie pro Mo₄OS₃ je -1,58 eV, což je v porovnání s procesem vyšetřovaným v předchozí kapitole – adsorpcí jednoho atomu kyslíku na atom síry termodynamicky výhodnější ($E_{ox} = -0,92$ eV). Kyslík se váže přímo na atom molybdenu a délka vzniklé vazby Mo-O je 1,87 Å. Tato vazba je o 0,48 Å kratší než původní Mo-S vazba. Při tomto zkrácení se substituovaný atom kyslíku přiblíží k atomu Mo a nedochází k vysunutí tohoto Mo atomu z hrany, jak je znázorněno na obr. č. 10.



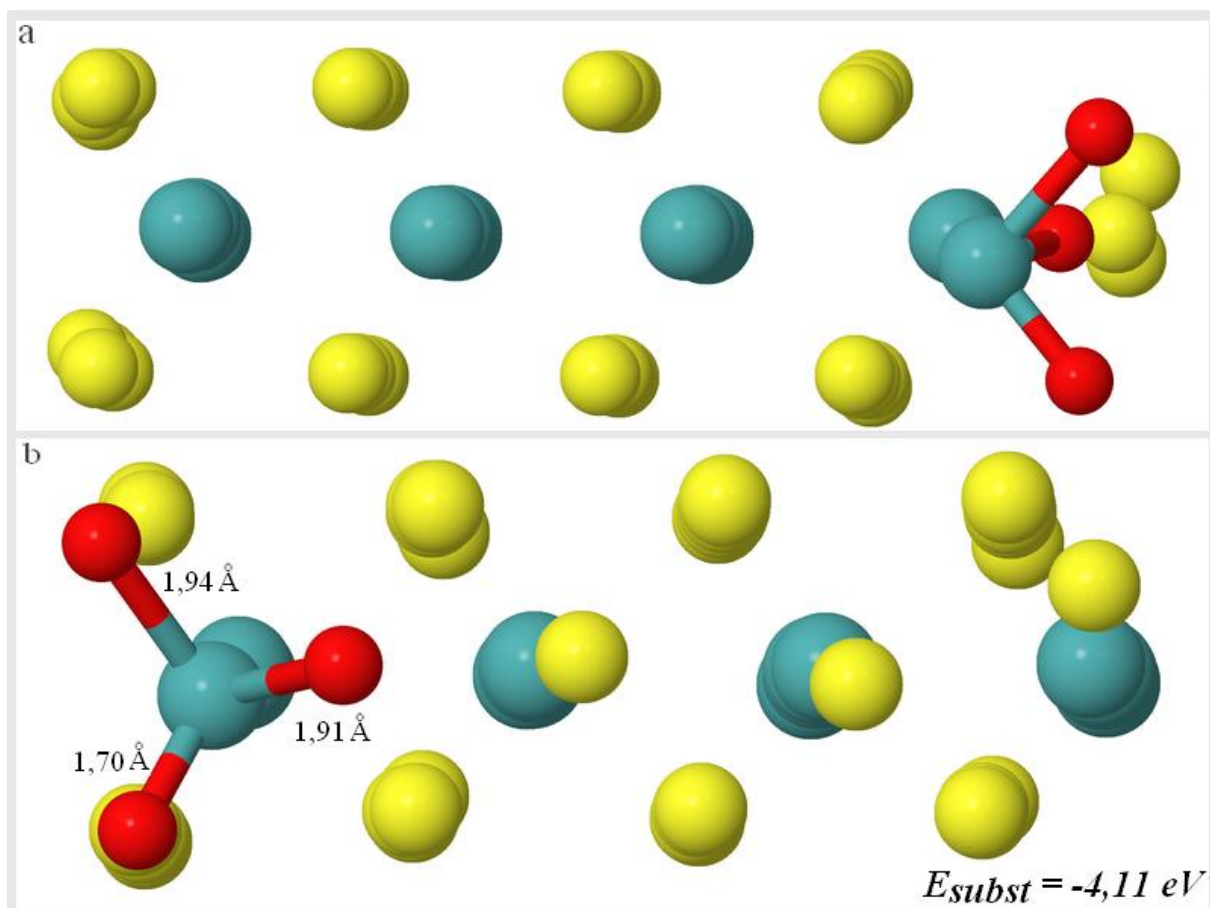
Obr. č. 10: Struktury 1H-MoS₂ a, čistá Mo-hrana 1H-MoS₂, b, substituce jednoho atomu síry za jeden atom kyslíku na hraně 1H-MoS₂.

Formační energie při substituci dvou atomů síry dvěma kyslíky na hraně (1H-MoO₂S₂) je -2,85 eV pro případ, kdy substituované atomy spolu sousedí, a -3,46 eV pro substituci dvou atomů síry, mezi kterými je jeden původní S atom (viz obr. č. 10). Tato konfigurace je výrazně stabilnější, sousední poloha kyslíků je nevýhodná kvůli jejich vzájemné repulzi. Vzniklé Mo-O vazby nemají stejnou délku, závisí na poloze atomu kyslíku, a pohybují se od 1,50 Å až po 2,17 Å. V tomto případě dochází už i k lehkému zdeformování hrany a atomy Mo se lehce vysunují z původních pozic.



Obr. č. 11: Struktury 1H-MoS₂ a, substituce dvou sousedních atomů síry na 1H-MoS₂, b, substituce dvou atomů síry dvěma atomy kyslíku mezi nimiž se nachází jeden atom síry hrany 1H-MoS₂.

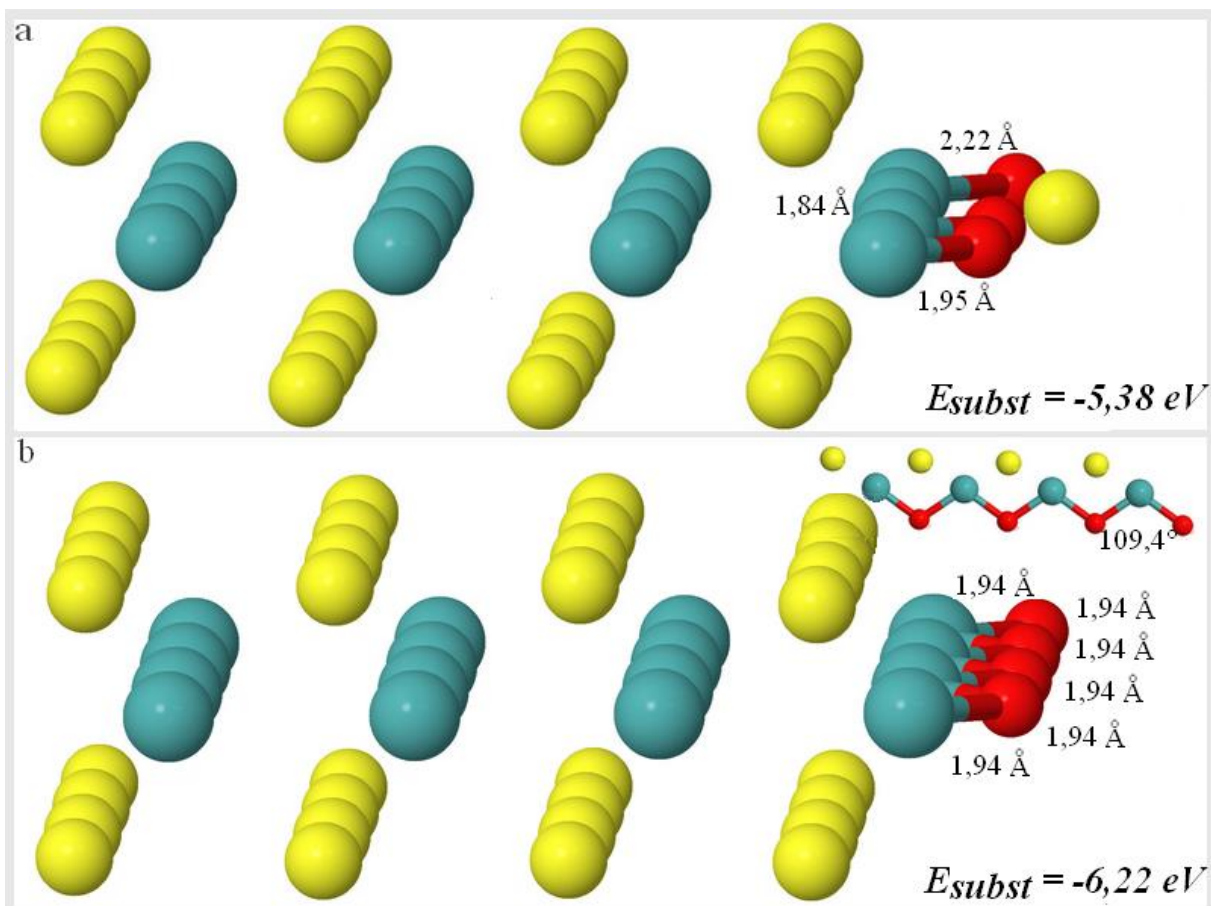
Pokud provedeme substituci třetího atomu síry, výsledná formační energie klesne na -5,38 eV (obr. č. 13), pokud jednotlivé atomy kyslíku jsou vázány k jednotlivým atomům molybdenu na hraně. Ale tři atomy kyslíku mohou tvořit i další konfiguraci – MoO₃ skupinu v jedné ze sírových vakancí na hraně 1H-MoS₂. V takovém případě je výsledná formační energie -4,11 eV. Uspořádání kyslíků ve formě MoO₃ skupiny v jedné sírové vakanci je tedy méně stabilní než substituce tří kyslíků za tři atomy síry hrany a vznik MoO₃ lze očekávat až při pokračující oxidaci. Z obr. č. 12 je vidět pouze lehké zdeformování hrany a vzniklý MoO₃ motiv se strukturálně podobá ekvivalentnímu motivu v bulkové struktuře MoO₃. Vazebná energie nutná pro odstranění MoO₃ skupiny z hrany je 2,39 eV, což značí že je tato skupina velmi silně vázaná, na rozdíl od SO₂ skupiny.



Obr. č. 12: Struktury 1H-MoS₂ a, substituce dvou sousedních atomů síry na 1H-MoS₂, b, substituce dvou atomů síry dvěma atomy kyslíku mezi nimiž se nachází jeden atom síry hrany 1H-MoS₂.

Substitucí všech 4 atomů síry na hraně se atomy kyslíku vážou mezi dva Mo atomy do *bridge* polohy, tedy jako můstkové atomy (obr. č. 13 b). Formační energie takto vytvořené struktury je -6,22 eV. Zajímavostí je, že v předešlých konfiguracích se atomy kyslíku vážaly přímo na daný atom síry anebo molybdenu. Podobně uspořádané atomy (jednotlivé molybdenové atomy propojené můstkovými atomy kyslíku) nalezneme i u krystalové MoO₃ struktury [66]. Další možná konfigurace u substituce čtyř atomů kyslíků je tvořena MoO₃ skupinou a jedním atomem kyslíku a její formační energie je -5,05 eV. V tomto případě je jeden z atomů kyslíku z vytvořené skupiny MoO₃ propojen jako můstkový atom s vedlejším atomem Mo a čtvrtý atom kyslíku je navázán na separovaném atomu Mo. Vytvoření takového

můstkového atomu naznačuje, že bude docházet k řetízkovým strukturám na hraně propojených právě těmito můstkovými atomy.

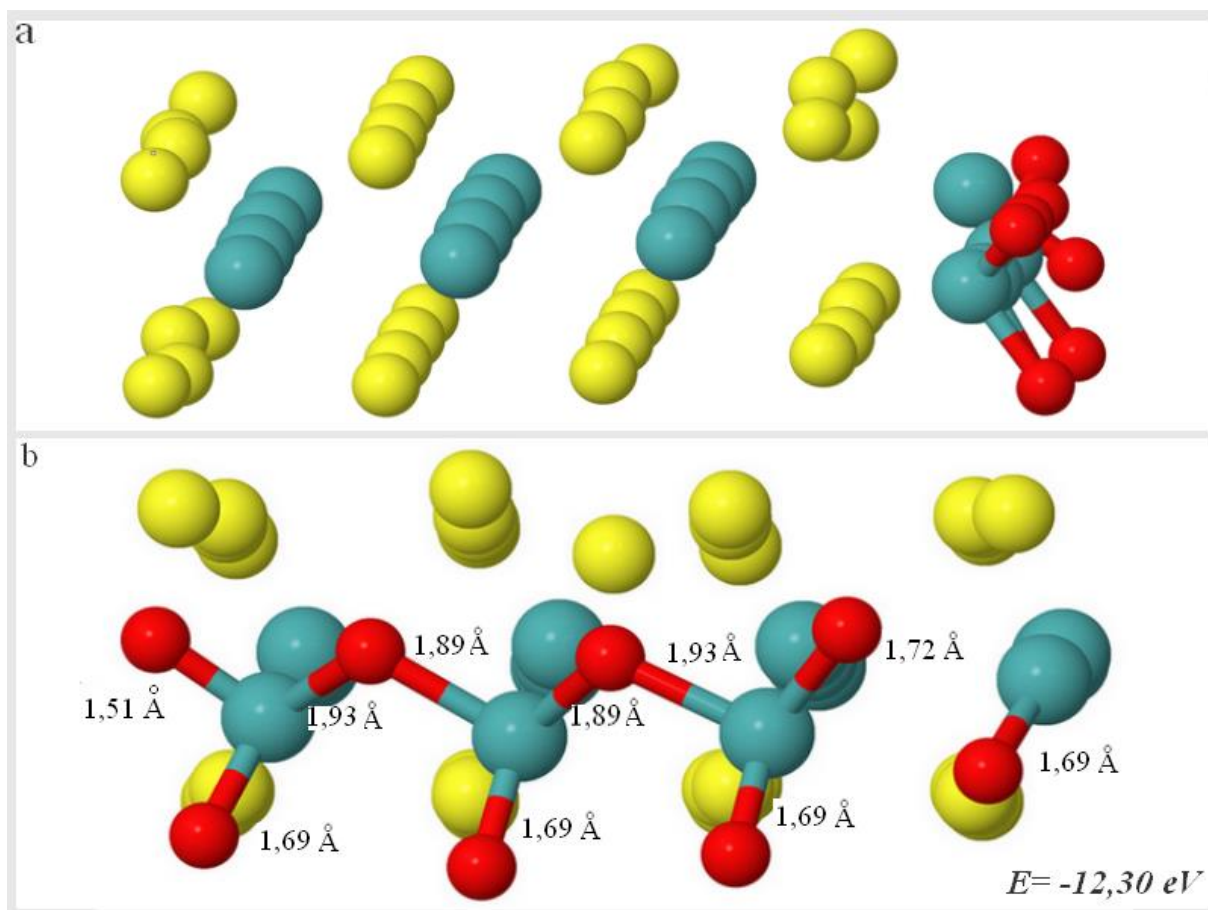


Obr. č. 13: Struktury 1H-MoS₂ a, substituce třemi atomy kyslíku na 1H-MoS₂, b, substituce všech atomů síry na hraně 1H-MoS₂.

MoO₃

V předchozím kroku byly substitucí nahrazeny všechny atomy síry na hraně kyslíkem. Oxidace dále může pokračovat substitucí sírových atomů na povrchu, nebo přidáním (adsorpcí) dalších atomů kyslíku na hranu, čímž se budeme zabývat nyní. Pokud přidáme na zcela substituovanou hranu další dva atomy kyslíku dojde k vytvoření jedné MoO₃ (zbývající tři atomy se navážou na tři atomy molybdenu). Hodnota formační energie tohoto systému je -9,81 eV. Energie je výrazně nižší než u předchozí substituce čtyř atomů kyslíku na hraně ($E_{\text{subst}} = -6,22 \text{ eV}$), což ukazuje, že toto pokračování oxidace je termodynamicky výhodné. S přidáním dalších dvou kyslíků dojde na hraně k vytvoření MoO₃ řetízku tvořeného osmi atomy kyslíku. Formační energie tohoto řetízku je -12,30 eV a jedná se tedy termodynamicky nejstabilnější stav ze všech uvažovaných. Pozice Mo a O atomů v této řetízkové struktuře

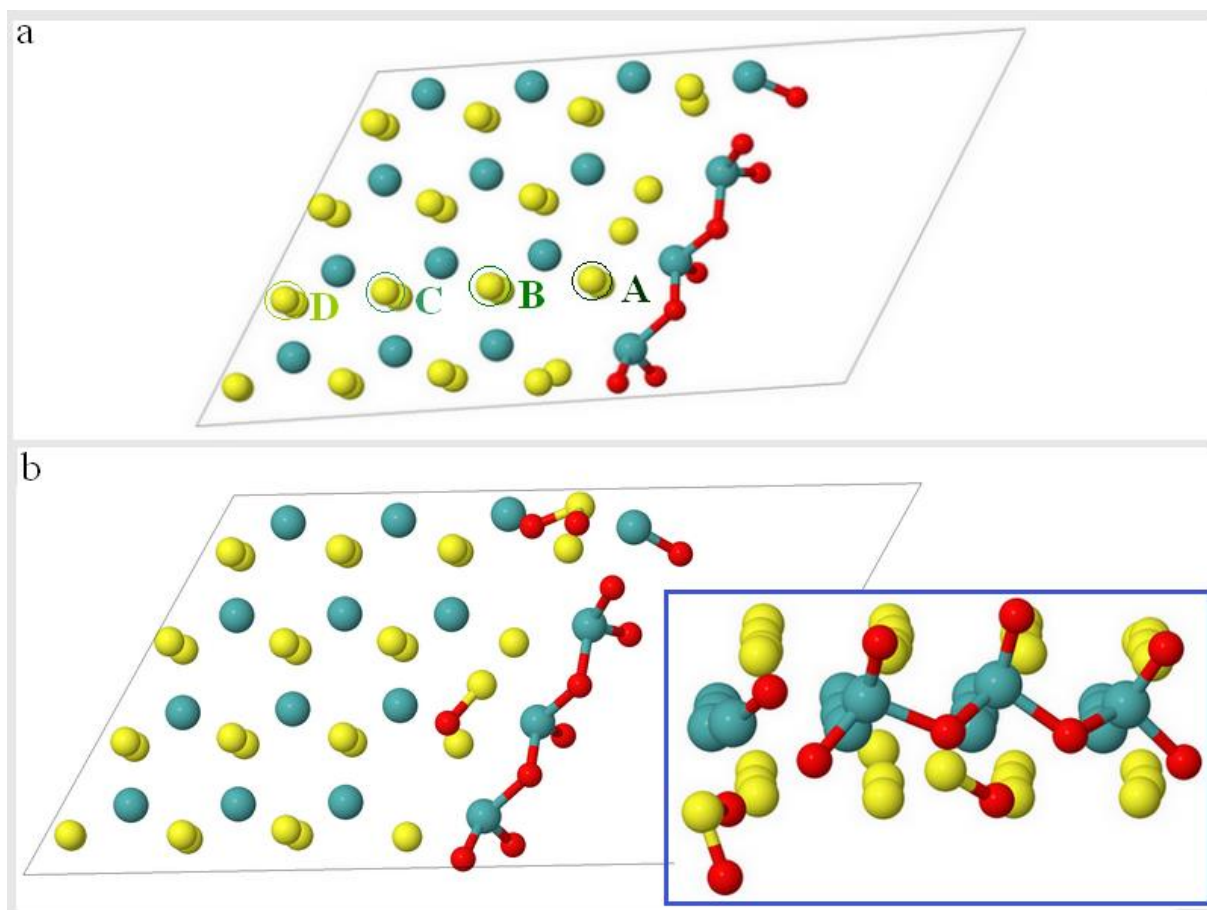
připomíná pozice těchto atomů v bulk formě MoO_3 . V pevném skupenství je krystalová struktura MoO_3 tvořena vrstvami lehce zkroucených oktaedricky uspořádaných MoO_6 motivů v orthorhombickém krystalu. Jednotlivé vrstvy tvoří řetízky, které jsou spolu propojeny můstkovými atomy kyslíku. Právě vazba Mo-O tvořící můstek mezi dvěma sousedními molybdenovými atomy má pro bulk MoO_3 délku 1,94 Å [66], což odpovídá naší hodnotě 1,91 Å této můstkové vazby u zoxidované hrany. V zoxidované hraně se vyskytuje i vazba mezi atomy molybdenu a kyslíku, které netvoří můstek. Tato vazba je kratší a daleko pevnější než vazba můstková. Délky vazby v naší zoxidované hraně je 1,69 Å, což je opět blízko experimentální hodnotě 1,67 Å [66], odpovídající této krátké vazbě v bulku MoO_3 . Je velice pozoruhodné, že vazebná energie jedné MoO_3 skupiny, vytvořené při oxidaci hrany, je 2,39 eV. Takže pro odstranění MoO_3 skupiny z hrany by bylo potřeba vložit velké množství energie.



Obr. č. 14: Struktura zcela substituované 1H-MoS₂ s tvorbou řetízku MoO₃ a, pohled z boku na hranu, b, pohled ze předu na „řetízkové“ MoO₃ skupiny s údaji o délce vazeb.

Šíření oxidace na povrch

V předchozím odstavci jsme rozebrali situaci, kdy na zcela substituované hranu (hrana substituovaná čtyřmi atomy kyslíku) adsorbujeme další atomy kyslíku až do vzniku MoO_3 řetízku na hraně. Oxidace zcela substituované hrany by však mohla pokračovat substitucí sírových atomů na povrchu namísto adsorpce atomů na hraně, to jsme také prošetřili. Formační energie substituce dalších dvou (pátého, šestého) atomů síry atomy kyslíku je $-9,59$ eV. Porovnáním se situací, kdy na substituovanou hranu adsorbujeme další dva atomy kyslíku za vytvoření MoO_3 skupin ($E = -9,81$ eV), je formační energie při substituci šesti atomů vyšší (konfigurace, kdy by substituce pokračovala na povrchu). Takže lze předpokládat tvorbu MoO_3 řetízku na hraně.



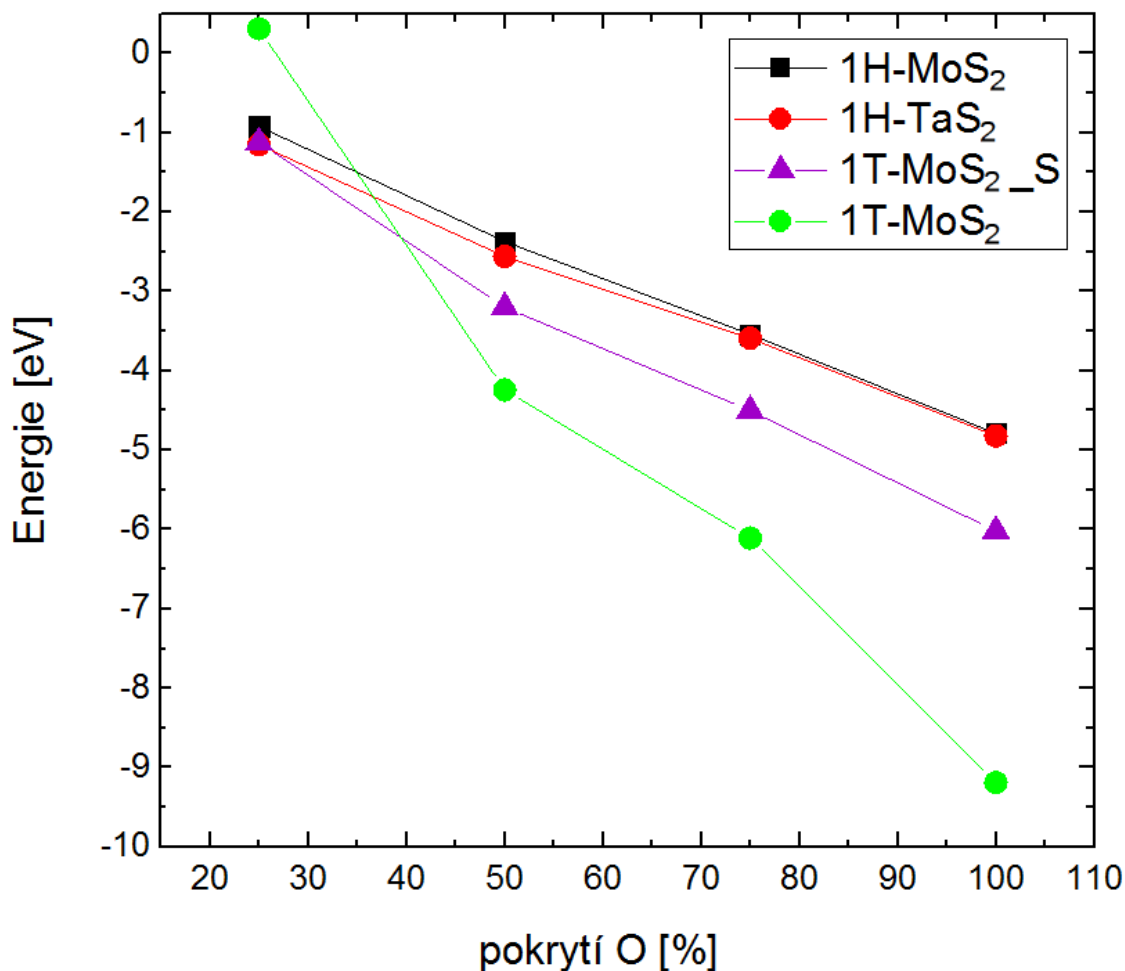
Obr. č. 15: Model hrany 1H-MoS₂ s MoO₃ řetízkiem a, model s vyznačenými polohami atomů síry pro adsorpci a substituci, b, substituce dvou atomů síry na povrchu s následnou adsorpcí atomu kyslíku za vytvoření SO₂ skupiny, v modrém rámečku je vyznačen pohled na MoO₃ řetízek.

Formační energie při adsorpci dalších atomů na takto vytvořeném MoO₃ řetízku již nebyla endotermická, a tak by se dalo vyvodit, že uvedená struktura je konečným produktem oxidace. Nicméně, v nedávné experimentální práci byla studována postupná konverze jedné vrstvy krystalického MoS₂ na α -MoO₃ užitím kyslíkové plasmy. Počátek oxidace MoS₂ byl zaznamenán od hrany materiálu (anebo od S vakance) a postupně probíhal směrem dovnitř této vrstvy. Studie prokázala konverzi u MoS₂ vrstvy po vrstvě [67]. Dalším možným krokem je výpočet adsorpce a substituce na sírových atomech povrchu u struktury MoS₂ s oxidovanou hranou ve formě MoO₃ řetízku.

Na našem modelu hrany jsme dále adsorbovali/substituovali kyslíkové atomy směrem k jeho středu. Polohu sírových atomů, na kterých probíhala adsorpce/substituce jsme vyznačili na *obr. č. 15*. Formační energie při adsorpci jednoho atomu kyslíku do polohy A až C jsou -11,92; -12,33 a -11,77 eV. V porovnání s formační energií 1H-MoS₂ s MoO₃ řetízem na hraně, došlo ke snížení formační energie v případě adsorpce do polohy B. Nicméně, provedeme-li substituci jednoho atomu kyslíku do těchto poloh, dochází k dalšímu snížení formačních energií. Z čehož plyne, že substituce atomů povrchu je termodynamicky výhodná. Výsledné hodnoty pro substituci do poloh A až C jsou -13,67; -13,74 a -14,11 eV. Jako nejreaktivnější pro adsorpci i substituci se jevila pozice D, avšak výsledné formační energie v tomto případě mohly být ovlivněny velikostí našeho modelu.

Substitucí dalšího sírového atomu na povrchu (atom sousedící s atomem v poloze A) se formační energie ještě snížila ($E = -14,93$ eV). Zajímavostí je, že při substituci sírových atomů povrchu dochází k navázání substituovaných atomů kyslíku na sousední atom síry, namísto na atom molybdenu jako tomu bylo při substituci hrany. Prozkoumáním všech možných poloh při adsorpci/substituci dalších atomů kyslíku jsme zjistili, že nejnižší formační energie mají konfigurace, v nichž dochází k tvorbě SO₂ skupiny. Jedna z možných konfigurací je vyobrazena na *obr. č. 15 b*. Tvorba SO₂ skupiny a také snížení formační energie u těchto konfigurací potvrzují tvrzení experimentální studie popisující konverzi jedné vrstvy MoS₂ v α -MoO₃ od její hrany [67].

Adsorpce



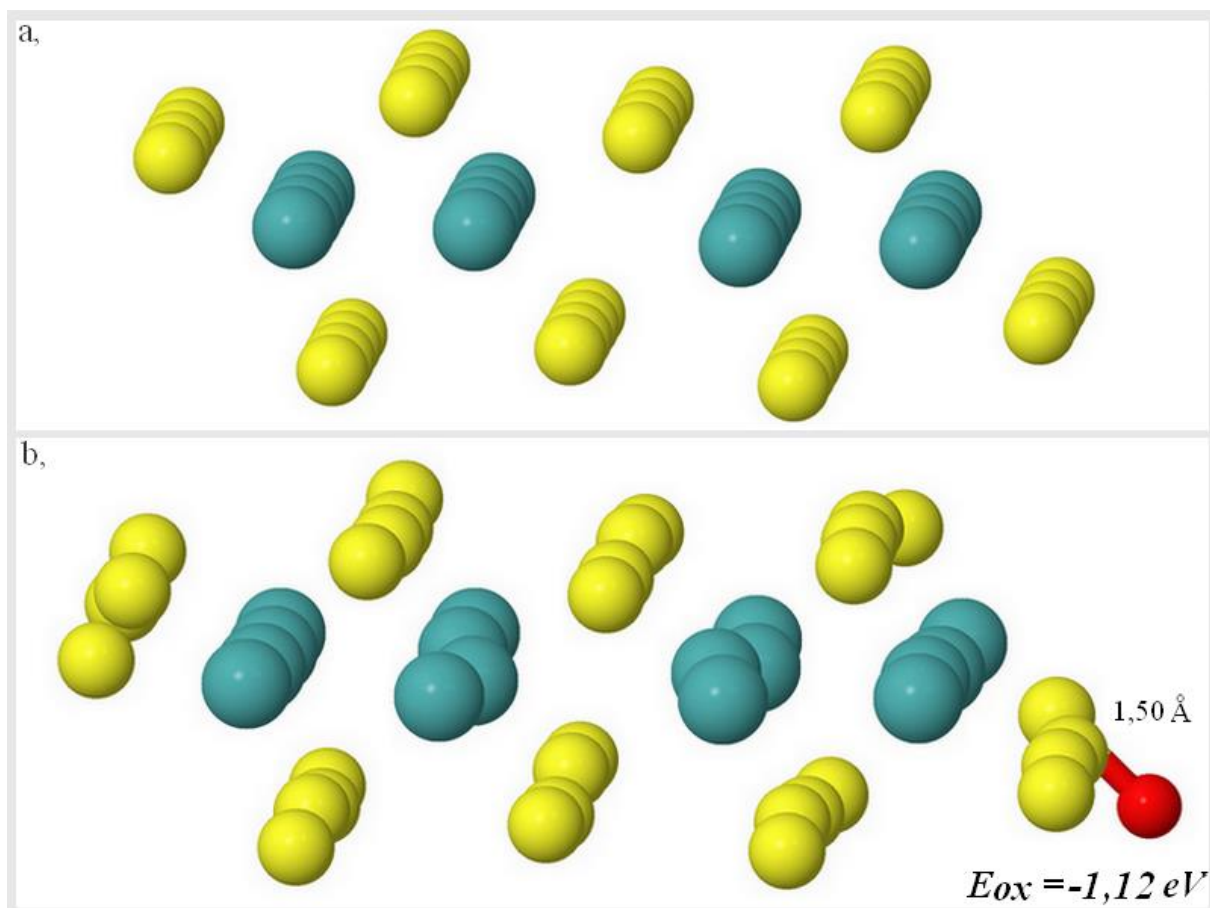
Obr. č. 16: Graf srovnání výsledných hodnot formační energie pro zvyšující se stupně oxidace 1H,1T-MoS₂ a 1H-TaS₂. U 1T-MoS₂_S index S označuje adsorpci na atomy síry, kdežto na stejné hraně bez indexu mohlo docházet k libovolné adsorpci kyslíkových atomů-nejčastěji přímo na Mo atomy hrany.

1T-MoS₂

Adsorpce na S atomech hrany

Obr. č. 17 a, ukazuje čistou hranu 1T-MoS₂ (bez adsorpce či substituce atomů kyslíku). Atomy síry na hraně výrazně relaxují z poloh odpovídajících perfektní 1T, což je způsobeno jejich změnou koordinací (tzn. omezení v periodicitě krystalu). K adsorpci kyslíku může docházet do několika poloh v závislosti na původní pozici atomu kyslíku. K navázání kyslíku na Mo atom hrany dochází tehdy, kdy je kyslík v rovině Mo atomů. Avšak tato adsorpce se jeví

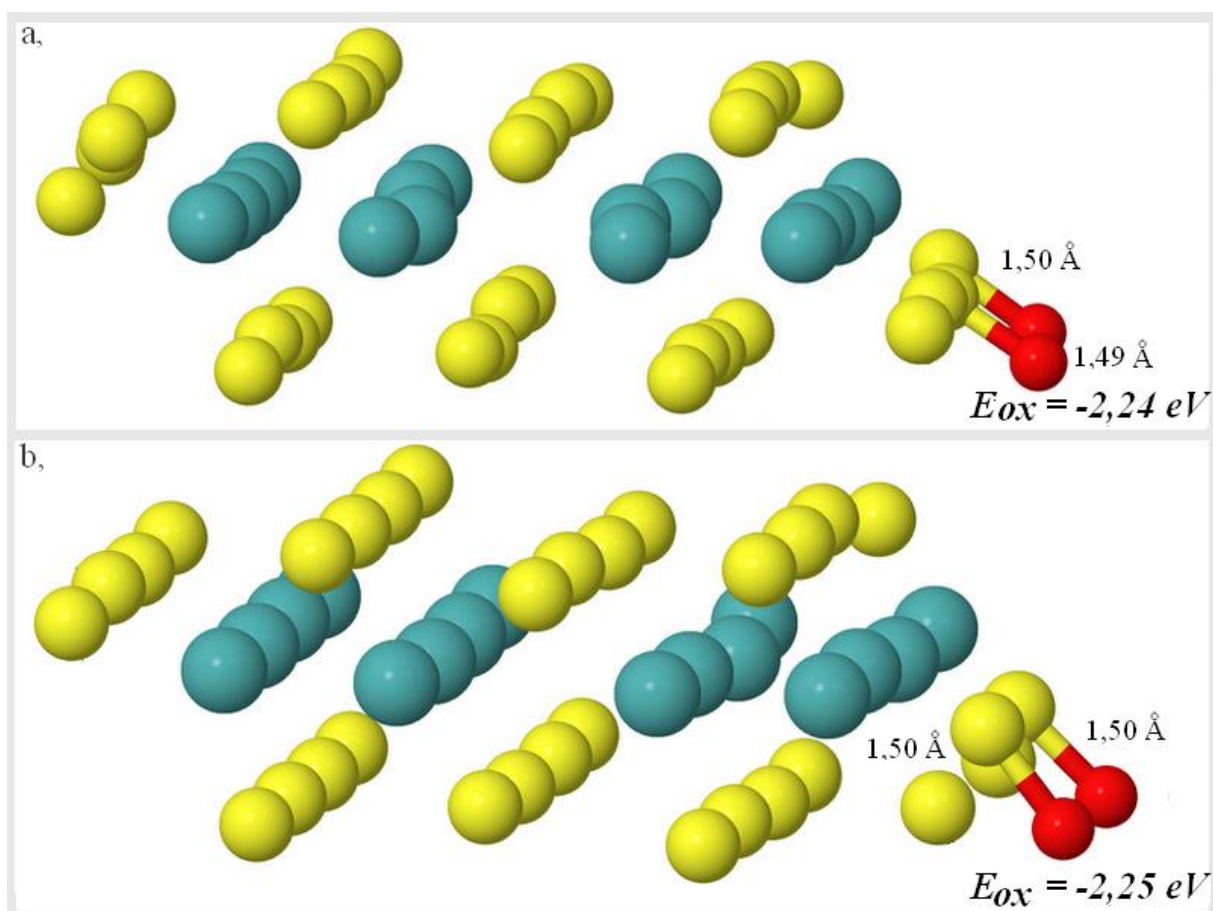
jako nevýhodná ($E_{ox} = + 0,32 \text{ eV}$). Adsorpce na S atomy hrany probíhá tehdy, je-li původní pozice kyslíku vůči S atomům vnější, tzn. adsorbuje-li se atom ze směru povrchu. Formační energie pro adsorpci jednoho atomu kyslíku na S atom 1T hrany je $-1,12 \text{ eV}$. Vzniklá délka S-O vazby je $1,50 \text{ \AA}$ a je patrné zdeformování hrany i celé struktury (*obr. č. 17 b*). Jednotlivé atomy mají tendenci se „zvlňovat“ v rámci celé struktury. Tuto deformaci přisuzujeme termodynamické nestabilitě 1T polytypu MoS_2 . Při narušení symetrie 1T struktury často dochází k transformaci do 1T' fáze [68].



Obr. č. 17: Struktury 1T-MoS₂ a, zoptimalizovaná 1T-MoS₂ b, adsorpce jednoho atomu kyslíku na S atom hrany 1T-MoS₂.

Adsorpce dvou kyslíkových atomů na S atomy hrany vede k následujícím třem možným uspořádáním kyslíkových atomů: *a*, adsorpci O atomů na sousedních S – atomech (*obr.č.18 a*) *b*, adsorpce na atomech, které od sebe dělí jeden neinteragující sírový atom (*obr. č.18 b*) a za *c*, adsorpce dvou atomů kyslíku na jednom atomu síry vedoucí k vytvoření SO_2 skupiny (*obr. č. 20 a*). Pro adsorpci na 1T polytypu jsou hodnoty formační energie uvedeny ve stejném

pořadí, v jakém byly vyjmenovány jednotlivá uspořádání: -2,24, -2,25 a -3,20 eV. Porovnáním těchto hodnot mezi sebou vidíme, že energie jsou při navázání kyslíku na atom síry téměř shodné, až na případ vytvoření SO₂ skupiny, které je tedy výhodnější než první zmíněné procesy. V porovnání s formačními energiemi pro 1H-Mo₄S₄O₂ (-2,26, -2,37 a -2,24 eV, hodnoty jsou uvedeny ve stejném pořadí konfigurací) zjišťujeme, že energie jsou téměř shodné pro navázání atomů kyslíku samostatné atomy síry, ale vytvoření SO₂ skupiny na hraně je výrazně preferováno pro 1T (o téměř 1 eV). Obě vytvořené SO₂ skupiny (na 1H i 1T) mají téměř shodné délky S-O vazeb a úhel mezi nimi. U obou polytypů také pozorujeme vysunutí vzniklé SO₂ skupiny mimo rovinu ostatních S atomů hrany (obr. č. 20 a.).

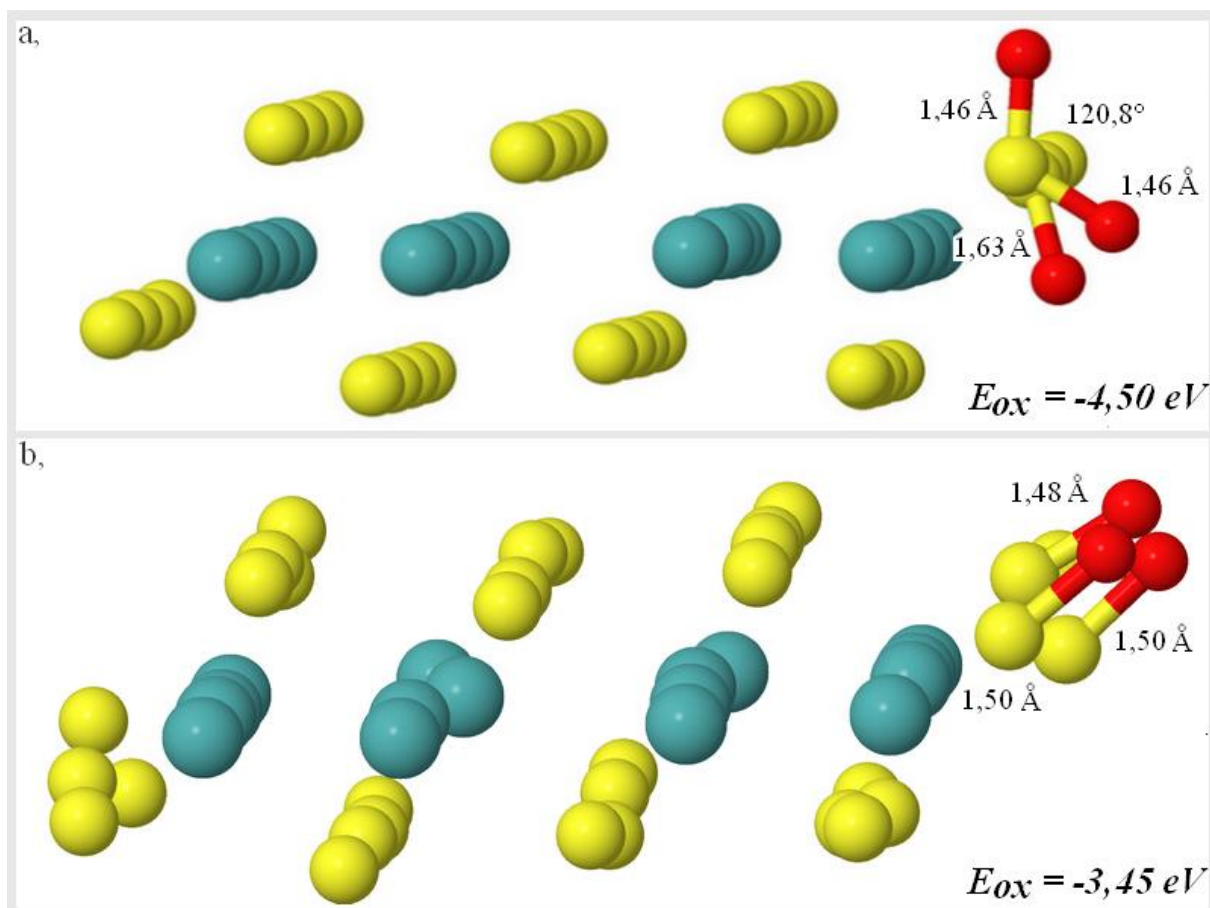


Obr. č. 18: Struktury 1T-MoS₂ a, adsorpce dvou atomů kyslíku na dvou sousedících atomech síry 1T-MoS₂ b, adsorpce dvou atomů kyslíku na dvou atomech síry, mezi nimiž je jeden atom síry.

Obr. č. 19 zobrazuje strukturní uspořádání pro adsorbování tří atomů kyslíku na S atomech na hraně 1T-MoS₂. Uspořádání atomů na hraně, které dává vzniku SO₂ skupiny

a jednoho atomu kyslíku adsorbovaném na sousedním S atomu, je velice stabilní s formační energií -4,50 eV. Adsorpce atomů kyslíku na vedle sebe umístěné sírové atomy vede k deformaci celé struktury a výsledná formační energie je -3,45 eV, takže tento děj je termodynamicky nevýhodný. V obou případech se délky vzniklé S-O vazby pohybují okolo hodnoty 1,50 Å až na vazbu vzniklou na atomu sousedícím s SO₂ skupinou (*obr.č.19 a*), u kterého má vzniklá vazba délku 1,63 Å.

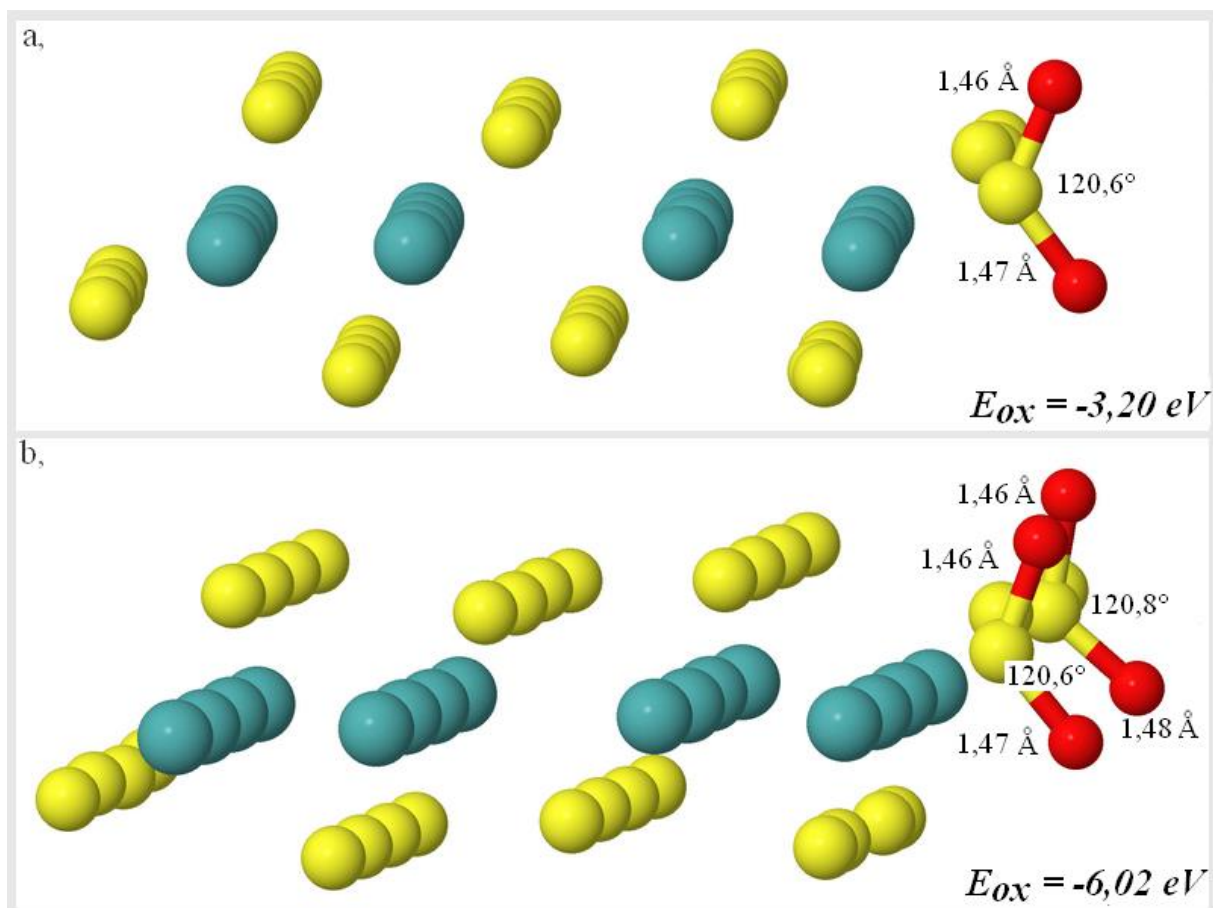
Porovnáme-li mezi s sebou adsorpci tří atomů kyslíku na hranu 1H a 1T polytypu MoS₂ vidíme, že u 1H polytypu mají adsorbované atomy kyslíku tendenci tvořit můstkový atom (tzv. *bridge*) mezi jednotlivými sírovými atomy hrany, zatímco u 1T jsme tuto tendenci nezaznamenali. Zároveň jsou výsledné délky nově vzniklých S-O vazeb u 1H delší než u 1T, tedy vyjma S-O vazby vytvářejí SO₂ skupinu. Právě při konfiguracích, kdy dochází k tvorbě SO₂ skupiny na hraně 1H a 1T fáze, pozorujeme největší rozdíly ve výsledných formačních energiích. Pro 1H polytyp je tato hodnota při navázání tří atomů kyslíku, kdy dochází k vytvoření SO₂ skupiny a zbývající atom je navázán na sousedním atomu síry, -3,27 eV. Pro 1T polytyp je formační energie výrazně nižší, -4,50 eV, při stejném způsobu navázání atomů.



Obr. č. 19: Struktury 1T-MoS₂ a, adsorpce dvou atomů síry za vzniku SO₂ skupiny, b, adsorpce tří atomů kyslíku na atomech síry hrany 1T-MoS₂.

V případě úplné adsorpce na S atomech hrany, tzn. když se čtyři atomy kyslíku adsorbují na čtyři atomy síry hrany, je hodnota formační energie -3,91 eV. Energeticky mnohem výhodnější je vytvoření dvou SO₂ skupin, čímž výsledná formační energie klesne na -6,02 eV (obr. č. 20 b). Tato energie je opět daleko nižší než v případě stejné konfigurace čtyř atomů kyslíku na hraně 1H-MoS₂ ($E_{ox} = -4,79 \text{ eV}$). SO₂ skupiny v 1T-Mo₄S₄O₂ svírají dihedrální úhel 120,6° a 120,8°. Délky vazeb jsou 1,46, 1,47 a 1,48 Å, tyto hodnoty zcela korespondují s hodnotami pro SO₂ molekulu [65].

V porovnání s 1H-MoS₂, u kterého docházelo k změně magnetického momentu při úplné adsorpci a substituci atomů hrany, jsme u 1T-MoS₂ nepozorovali žádné změny magnetického momentu vůči čisté hraně s magnetickým momentem 0,00 μ_B .



Obr. č. 20: Struktury 1H-MoS₂ a, substituce dvou sousedních atomů síry na 1H-MoS₂, b, substituce dvou atomů síry dvěma atomy kyslíku mezi nimiž se nachází jeden atom síry hrany 1H-MoS₂.

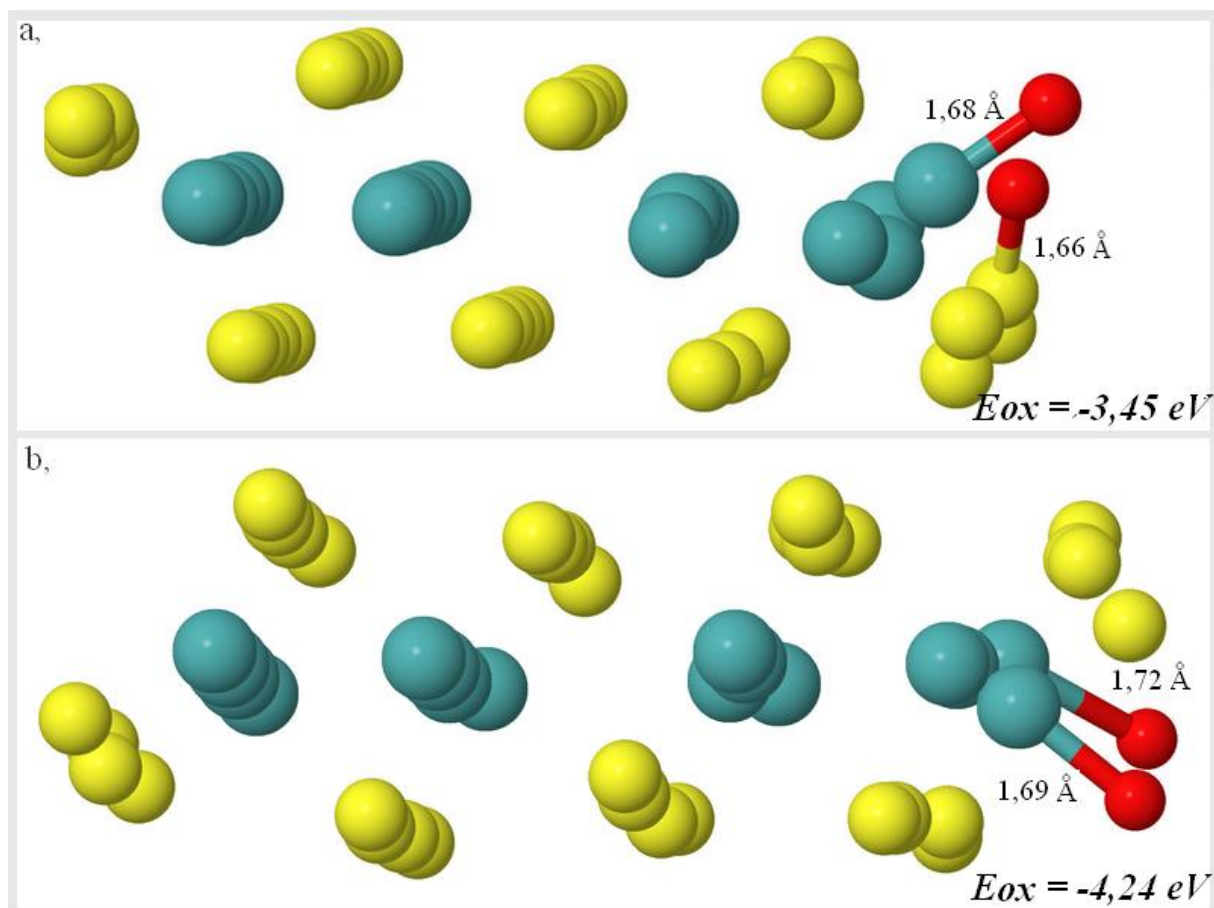
Adsorpce na Mo atomech hrany

Pro adsorpci atomů kyslíku na hraně 1T-MoS₂ je velmi důležitá počáteční pozice těchto atomů. V rámci 1T hrany jsou totiž možné dva druhy uspořádání, atomy kyslíku se buď mohou adsorbovat na S atomy hrany (stejně jako tomu bylo v případě 1H polytypu) anebo přímo na atomy kovu (Mo) hrany. Adsorpce na S atomech 1T-MoS₂ byla rozebrána výše, nyní se budeme zabývat adsorpcí na Mo atomy na hraně.

Při adsorpci kyslíku na Mo atomy hrany dochází k navázání atomů přímo na Mo atomy pouze tehdy, jsou-li kyslíkové atomy od sebe dostatečně daleko, tzn. v uspořádání atomů ob jeden dojde s vysokou pravděpodobností k navázání na Mo atom. V případě, kdy jsou dva atomy kyslíku blízko sebe, se naváže jeden kyslík na Mo atom hrany a druhý na S atom hrany. Výsledná formační energie této konfigurace je -3,45 eV. Pokud se oba kyslíky naváží na Mo atomy, je formační energie nižší, -4,24 eV. Vzniklá vazba Mo-O je 1,68 a 1,69 Å dlouhá

a dochází i k vysunutí zoxidovaných atomů Mo o 0,5 Å z jejich původní polohy.

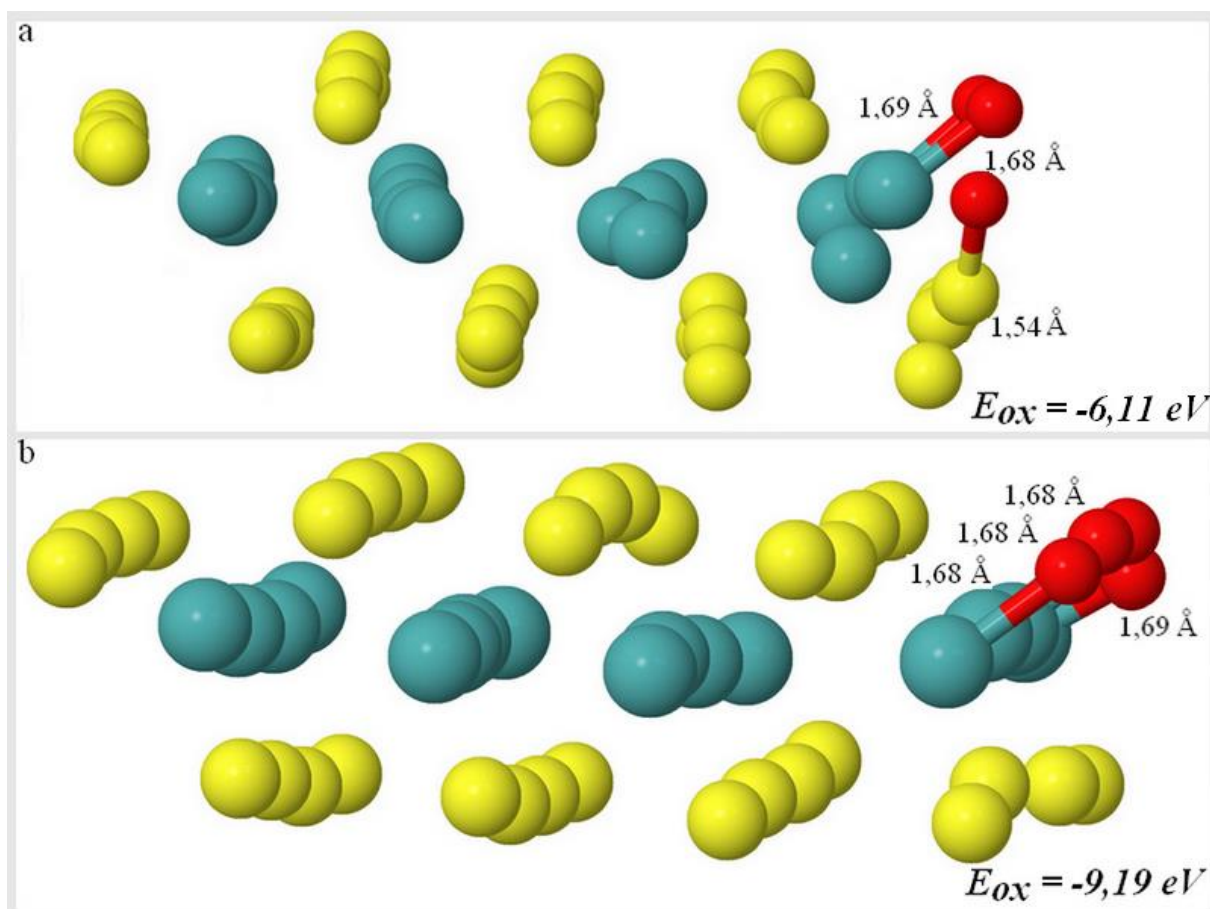
Při adsorpci dvou kyslíku na Mo atomy 1T hrany pozorujeme výrazně nižší hodnoty formační energie -4,24 eV než při adsorpci těchto kyslíkových atomů na S atomy 1T hrany ($E_{ox} = -2,25$ eV) ve stejném strukturním uspořádání. V obou případech dochází k zdeformování hrany pouze v okolí adsorbovaných atomů kyslíku.



Obr. č. 21: Struktury 1T-MoS₂ a, adsorpce dvou atomů kyslíku na dvou sousedních atomů molybdenu na 1T-MoS₂, b, adsorpce dvou atomů kyslíku na dvou atomů molybdenu mezi nimiž se nachází jeden atom molybdenu hrany 1T-MoS₂.

Pokud se adsorbuje třetí kyslíkový atom, je výhodné uskupení atomů na hraně takové, že dva atomy O jsou vázány na Mo atomy hrany a třetí na atom síry. Výsledná energie pro toho uspořádání je -6,11 eV. Délky vzniklých Mo-O vazeb jsou 1,68 a 1,69 Å, zatímco vazba S-O je 1,54 Å dlouhá. Přidání dalšího (čtvrtého) kyslíku je stále termodynamicky výhodné, jelikož formační energie dosáhne -9,19 eV. Tato hodnota (odpovídající navázání čtyřem atomům kyslíku na čtyři atomy Mo) je velmi podobná hodnotě, kdy dochází k substituci čtyř atomů kyslíku za čtyři atomy síry hrany (-9,61 eV). Je zajímavé, že při adsorpci čtyř atomů kyslíku

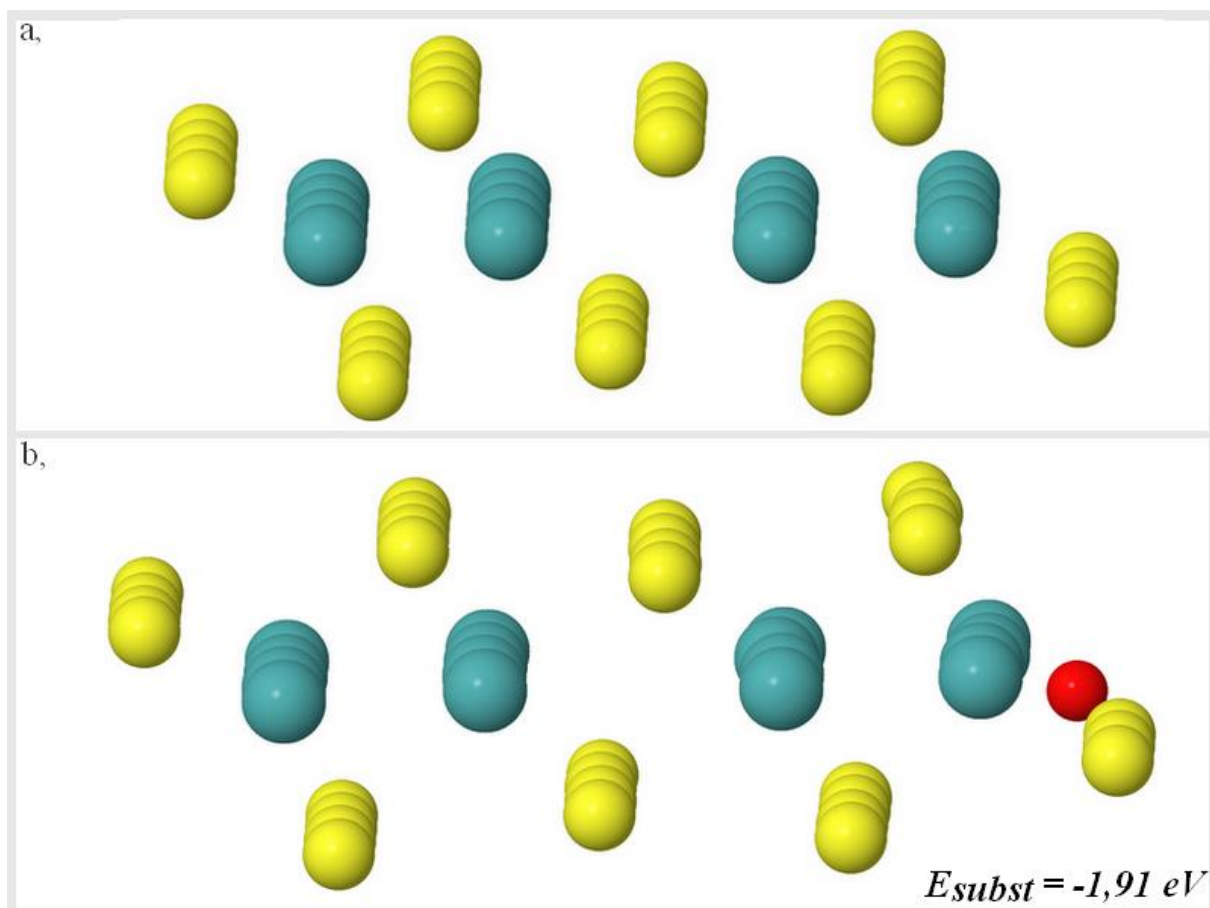
na čtyři atomy síry u téhož strukturního motivu (1T polytypu) je formační energie téměř trojnásobně vyšší (-3,09 eV) díky odpuzivým silám mezi atomy kyslíku. Tento rozdíl lze přisoudit silným Mo-O vazbám, které oslabují vzájemnou repulzi mezi atomy kyslíku.



Obr. č. 22: Struktury 1T-MoS₂ a, adsorpce tří atomů kyslíku na dvou sousedních atomech molybdenu a jednom atomu síry na 1T-MoS₂, b, adsorpce čtyř atomů kyslíků na čtyřech atomech molybdenu hrany 1T-MoS₂.

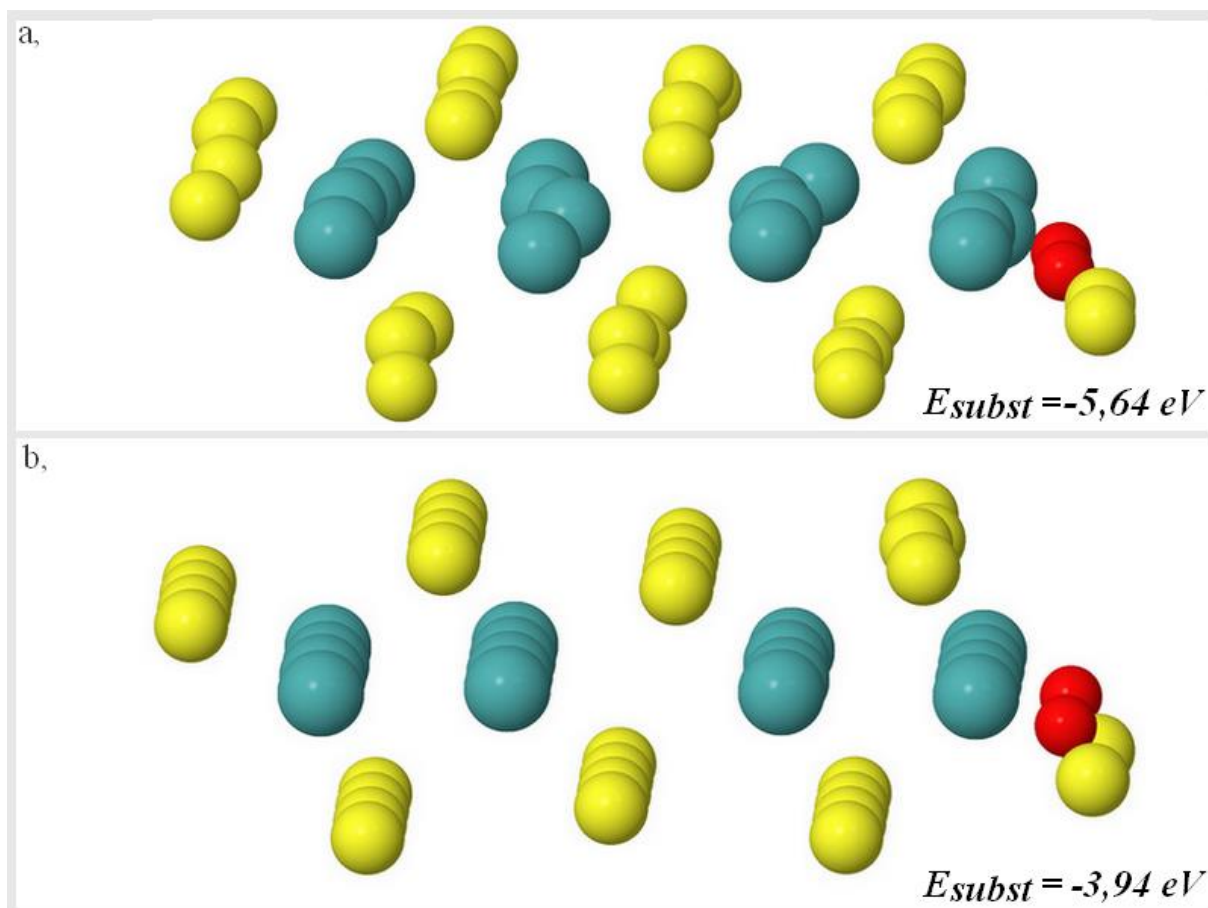
Substituce kyslíku na 1T-hraně MoS₂

Stejně jako pro předchozí substituci jsme výpočet formační energie prováděli dle rovnice E_{subst} č 24. Substitucí jednoho atomu kyslíku za jeden atom síry nedošlo k výrazné deformaci hrany podobně jako u 1H polytypu. Výsledná formační energie je -1,91 eV. Délka vazby mezi Mo atomem a kyslíkem je 1,94 Å (obr. č. 23).



Obr. č. 23: Struktury 1T-MoS₂ a, čistá hrana 1T-MoS₂, b, substituce jednoho atomu kyslíku za jeden atom síry hrany 1T-MoS₂.

Z obr. č. 24 je patrné, že substituce dvou atomů kyslíku vedle sebe vede k výrazné deformaci struktury, kdy opět pozorujeme zvlnění jednotlivých atomů podél y směru. Výsledná substituční energie pro toto uspořádání je -5,64 eV a vzdálenost mezi Mo-O atomy je 1,81 a 2,15 Å. Kyslíky jsou vázány v *bridge* poloze. Na rozdíl od této struktury, pro systém, kdy jsou atomy navázány ob jeden atom, nedochází k až tak velké deformaci. V tomto případě je formační energie o něco vyšší, a to -3,94 eV a kyslíkové atomy jsou opět můstkovými atomy. Vzdálenost mezi atomy Mo a O je stejná jako v případě substituce pouze jedním atomem čili 1,94 Å.

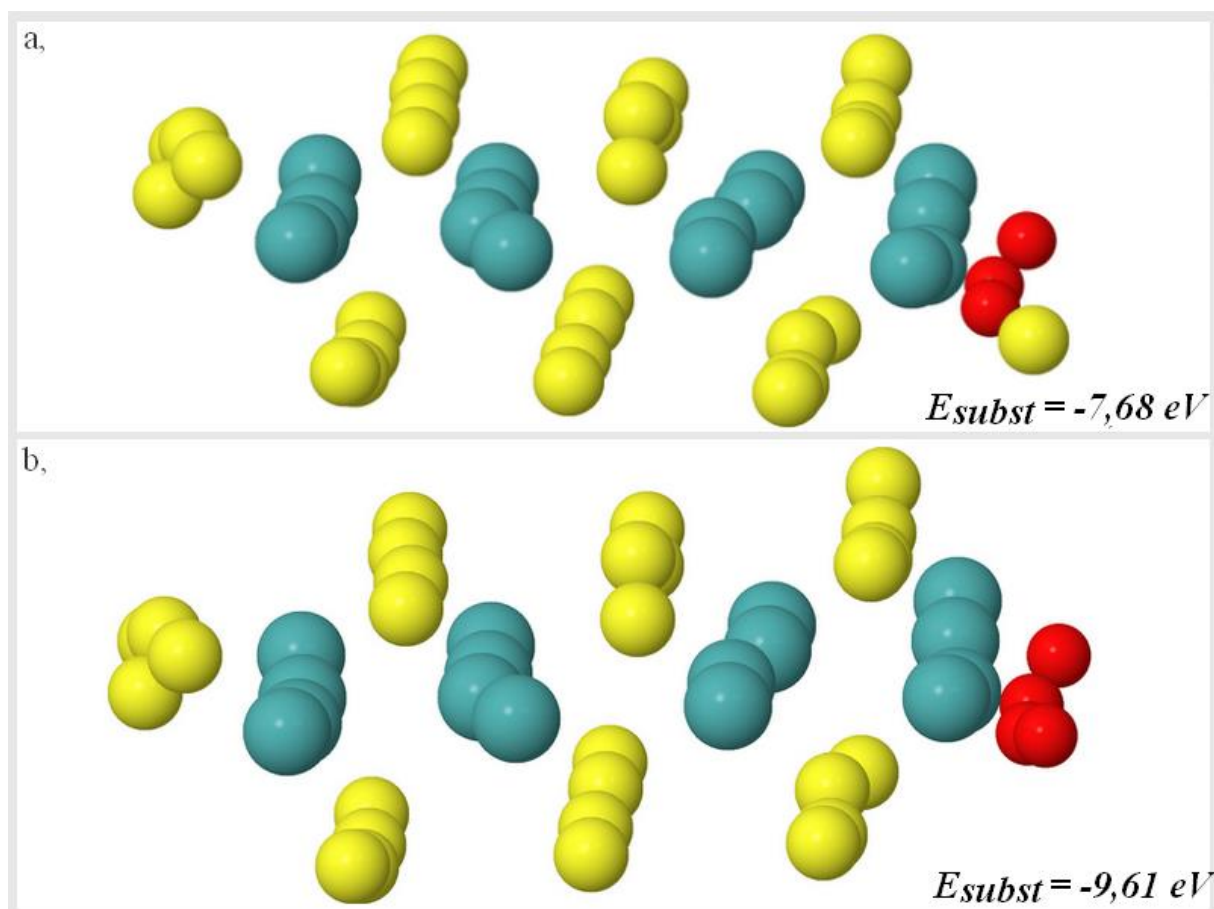


Obr. č. 24: Struktury 1T-MoS₂ a, substituce dvou sousedních atomů síry kyslíkovými atomy na hraně 1T-MoS₂, b, substituce dvou atomů síry atomy kyslíku, kdy mezi nimi je jeden neinteragující atom síry hrany 1T-MoS₂.

V případě substituce tří a čtyř atomů síry atomy kyslíku pozorujeme silnou deformaci, projevující se zvlněním celé struktury. Výsledné formační energie jsou dost nízké a to -7,68 eV pro tři substituované atomy kyslíku a -9,61 eV pro čtyři. Deformaci struktury vyvolalo narušení symetrie substitucí atomů kyslíku za atomy síry a nestabilita čisté 1T fáze. Deformace je navíc zvýrazněna relativně malým modelem (4x4 nanostripe), který nedokáže dokonale oddělit obě hrany.

Porovnáním formační energie při substituci čtyř atomů ($E_{\text{subst}} = -9,61 \text{ eV}$) s hodnotou formační energie při adsorpci čtyř atomů kyslíku na molybdenové atomy na 1T-MoS₂ ($E_{\text{ox}} = -9,19 \text{ eV}$) je energetický rozdíl 0,5 eV. Ale pokud se jednotlivé atomy kyslíku adsorbují na čtyři atomy síry, je formační energie výrazně vyšší, -3,91 eV. Energetický rozdíl je v tomto případě téměř 6 eV. Avšak zaujmou-li kyslíkové atomy konfiguraci za vzniku dvou SO₂ skupin

na dvou S atomech hrany je formační energie mnohem výhodnější $-6,02$ eV v porovnání s adsorpcí na S atomy. Celkově se pro 1T-MoS₂ jako nejvýhodnější jeví substituce čtyř atomů.



Obr. č. 25: Struktury 1T-MoS₂ a, substituce tří atomů kyslíku na hraně 1T-MoS₂, b, substituce všech atomů síry hrany 1T-MoS₂ kyslíkovými atomy.

3.4.2 Kinetika:

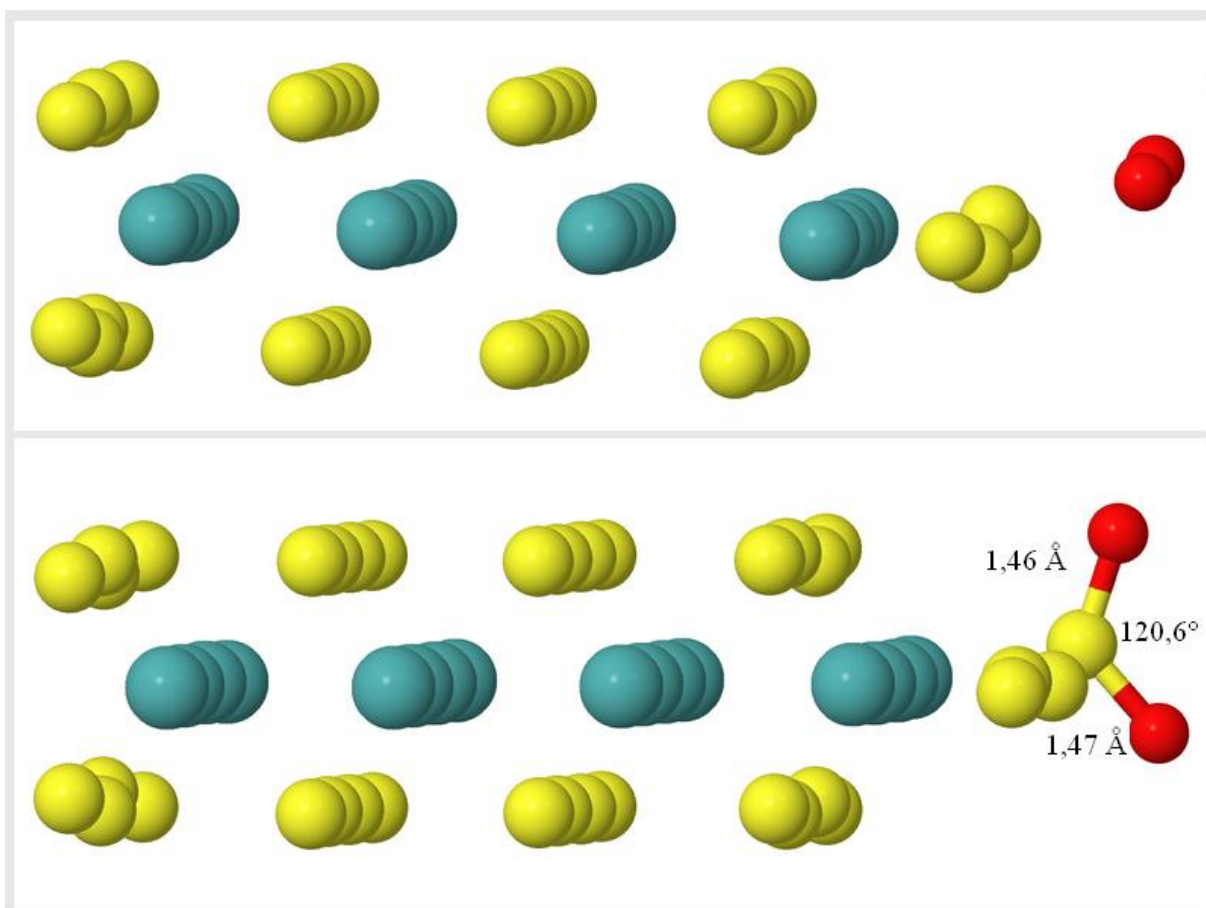
Dosavadní výpočty ukázaly, že oxidace je termodynamicky výhodný proces (formační energie byly endotermické) až do vysokých stupňů oxidace. Oxidace musí být tedy limitována kineticky, jinak bychom u MoS₂ pozorovali okamžitou proměnu až na MoO₃. Lze předpokládat, že proces oxidace je kineticky limitován bariérou pro disociaci molekuly kyslíku na povrchu nebo na hraně MoS₂. Ověřit to můžeme výpočty za využití NEB, kdy jsme schopni vypočítat bariéru pro jednotlivé dráhy disociace molekuly kyslíku. Při této metodě je nutné pečlivě uvážit volbu počátečního (reaktanty) a koncového stavu (produkty) odpovídající strukturám. Jako produkt jsme zvolili konfiguraci dvou atomů kyslíků s nejnižší formační energií. Větší problém nastal při volbě počáteční struktury, protože molekula kyslíku je na hraně velmi slabě vázaná a může nacházet v mnoha různých polohách. Různé počáteční polohy molekuly kyslíku mírně

ovlivňují výsledné hodnoty disociační bariéry. V našich výpočtech se také ukazuje, že hodnota výsledné bariéry také závisí na počtu zvolených intermediátů. Při použití pěti intermediátů mezi počáteční a koncovou strukturou jsme získali hodnoty bariéry nižší než při použití stejné počáteční a konečné struktury s použitím třech intermediátů.

Hodnota vypočtené disociační bariéry kyslíku se pohybuje zhruba v rozmezí od 0,3 do 0,6 eV v závislosti na počtu intermediátů a počáteční poloze molekuly kyslíku u hrany 1H-MoS₂. Disociace, kdy molekula kyslíku je paralelně s hranou a dochází k jejímu následnému navázání na dva sousední S atomy hrany (0,31 eV), je o něco výhodnější než disociace, při níž dochází k vytvoření SO₂ skupiny. Při tomto procesu je původní pozice O₂ molekuly kolmá vůči hraně a energetická bariéra je 0,62 eV. Ač jde o poměrně široký rozsah hodnot, je zjevné, že disociace na hraně je mnohem snadnější než na povrchu 1H-MoS₂. Podle předchozích výpočtů na povrchu nabývá hodnota disociační bariéry molekuly 1,59 eV či 1,68 eV [64,69], což zhruba souhlasí s naší vypočtenou hodnotou pro povrch (1,97 eV). Tato nízká hodnota energetické bariéry na hraně vysvětluje nestabilitu 1H-MoS₂ vůči oxidaci, která byla pozorována v některých experimentech [52,70]. Experimentální pozorování potvrzují, že se oxidace šíří od hran 1H-MoS₂. Zároveň lze očekávat, že senzitivní vůči oxidaci budou zejména vzorky tvořené pouhou jednou vrstvou (single-layer) MoS₂, které mají hrany odhalené vnějšímu prostředí.

Další bariérou, která může kineticky limitovat vyšší stupně oxidace, je bariéra pro substituci atomů síry na hraně kyslíkem. Avšak musíme vzít v potaz, že je téměř nemožné připravit materiál neobsahující defekty a také to, že nejčastější porucha v struktuře u TMDs jsou S vakance [35,71]. Je celkem logické, že bude docházet k navázání kyslíkových atomů do S vakancí. Navíc jsme u 1H polytypu výpočtem zjistili, že odstranění SO₂ skupiny z hrany je vazebná energie 0,35 eV, takže energetická bariéra pro její odstranění z hrany je velmi malá a tedy snadno dochází k vytvoření další vakance.

V případě 1T polytypu se velikost energetické bariéry pro disociaci molekuly kyslíku výrazně liší v závislosti na konečném produktu, tedy adsorpci kyslíkových atomů. Při disociaci, kde je konečným produktem navázání kyslíkových atomů přímo na Mo atomy hrany, je energetická bariéra 2,55 eV. Zatímco dochází-li k navázání kyslíkových atomů na S atomy hrany, energetická bariéra se pohybuje v rozmezí hodnot 1,4 až 1,6 eV. Z termodynamického hlediska je výrazným trendem u adsorpce kyslíkových atomů na S atomy 1T-MoS₂ strukturní uspořádání, kdy se vytváří SO₂ skupiny. Vazebná energie takto vzniklé SO₂ skupiny je 0,62 eV.



Obr. č. 26: Struktury 1H-MoS₂ a, čistá Mo-hrana s molekulou kyslíku před adsorpcí, b, adsorpce dvou atomů kyslíku na hraně 1H-MoS₂ za vytvoření SO₂ skupiny.

Dle našich výsledků je z kinetického hlediska 1H polytyp snadněji oxidovatelný v porovnání s 1T-MoS₂, přestože z termodynamického hlediska je tomu naopak. Kinetická limitace reakce oxidace je zřejmá.

3.5 Oxidace TaS₂

Dosavadní výsledky získané v rámci této diplomové práce prokazují citlivost jednovrstevnatého MoS₂ vůči oxidaci a potvrzují předchozí experimentální studii Gaa *et. al.*, kteří pozorovali degradaci MoS₂ a WS₂ materiálů na vzduchu po dobu jednoho roku. Nyní se nabízí otázka, jestli je tato chemická nestálost vlastností více TMDs, anebo jenom těchto dvou vybraných materiálů. U obou dvou materiálů (MoS₂ a WS₂) kov patří do 6. skupiny periodické tabulky prvků, je to tedy vlastností jenom materiálů TMDs vázající se na 6. skupinu PTP? K částečnému objasnění této otázky jsme naše další výpočty zaměřili na oxidaci pro 1H a 1T-TaS₂. Tantal patří do 5. skupiny periodické tabulky a díky jinému zaplnění

d-elektronové slupky se vlastnosti TaS₂ od MoS₂ v mnoha ohledech liší. 1H-TaS₂ je polokov, kdežto 1H-MoS₂ je polovodič (1T-MoS₂ je kov).

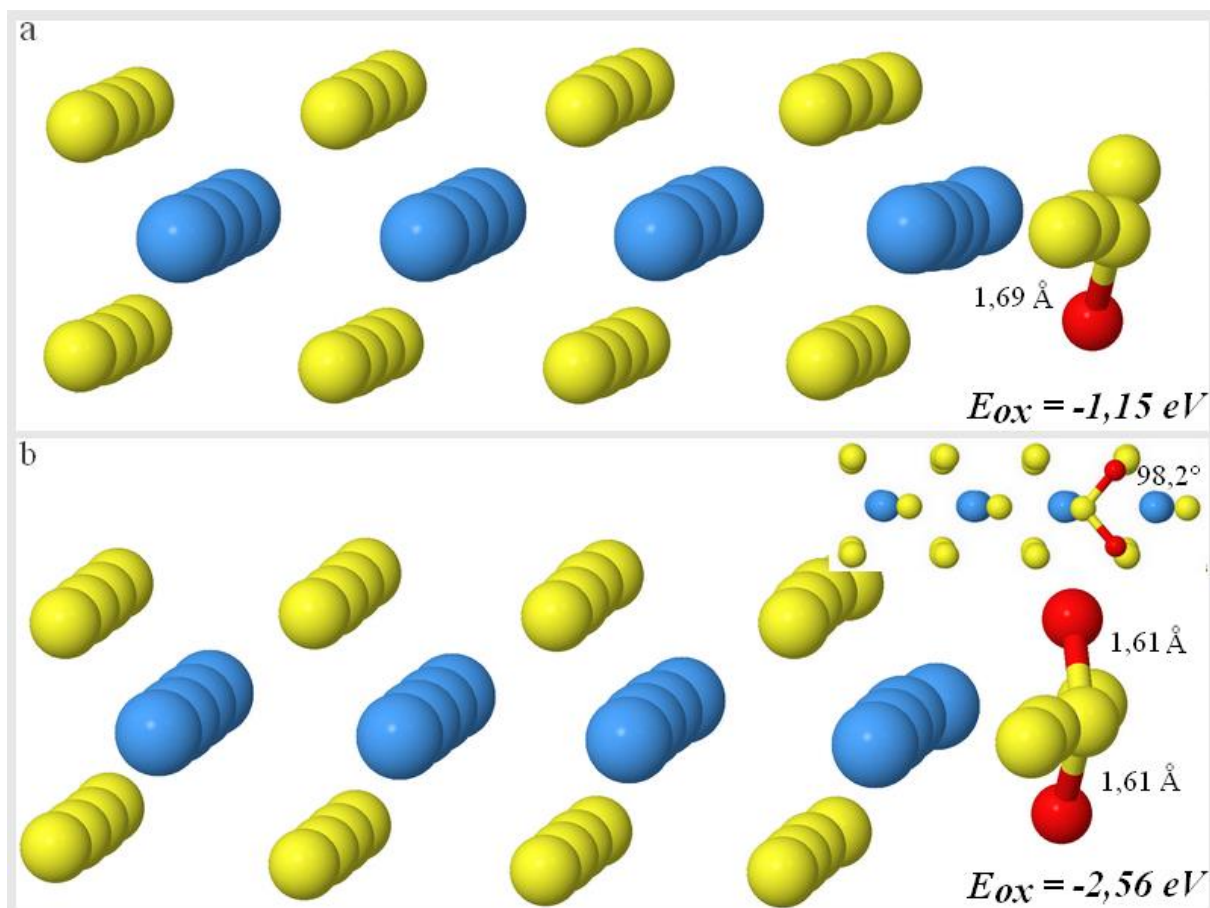
3.5.1 Termodynamika

Z termodynamického hlediska jsou u 1H,1T-TaS₂ možné dva termodynamické děje (adsorpce a substituce) jako tomu bylo u 1H a 1T-MoS₂. Výsledné formační energie byly vypočítány podle rovnice (23) a (24), kdy namísto členů rovnice odpovídajícím MoS₂ vystupují údaje pro TaS₂.

1H-TaS₂

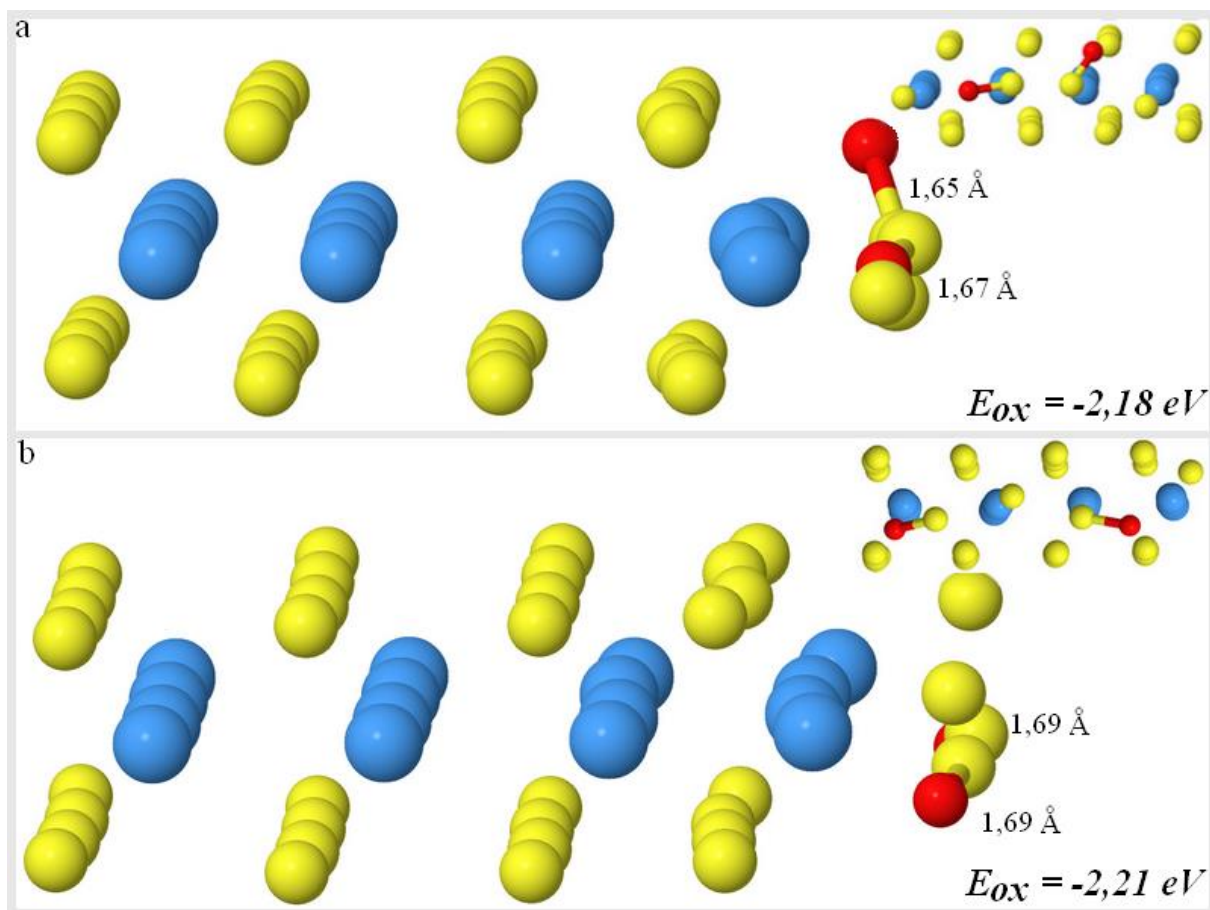
Adsorpce kyslíku na hraně TaS₂

Výsledná hodnota formační energie při adsorpci na S atomech Ta-hrany je -1,15 eV. Mezi sírou a kyslíkem vzniká vazba o délce 1,69 Å (*obr. č. 27*). Srovnáním se stejnou reakcí odehrávající se na 1H-MoS₂, tj. adsorpce jednoho kyslíku na S atomu hrany 1H-MoS₂ ($E_{\text{ox}} = -1,12$ eV), vykazuje hrana 1H-TaS₂ nižší hodnotu formační energie a delší vazbu mezi S-O atomy (*viz Tabulka č. 1*).



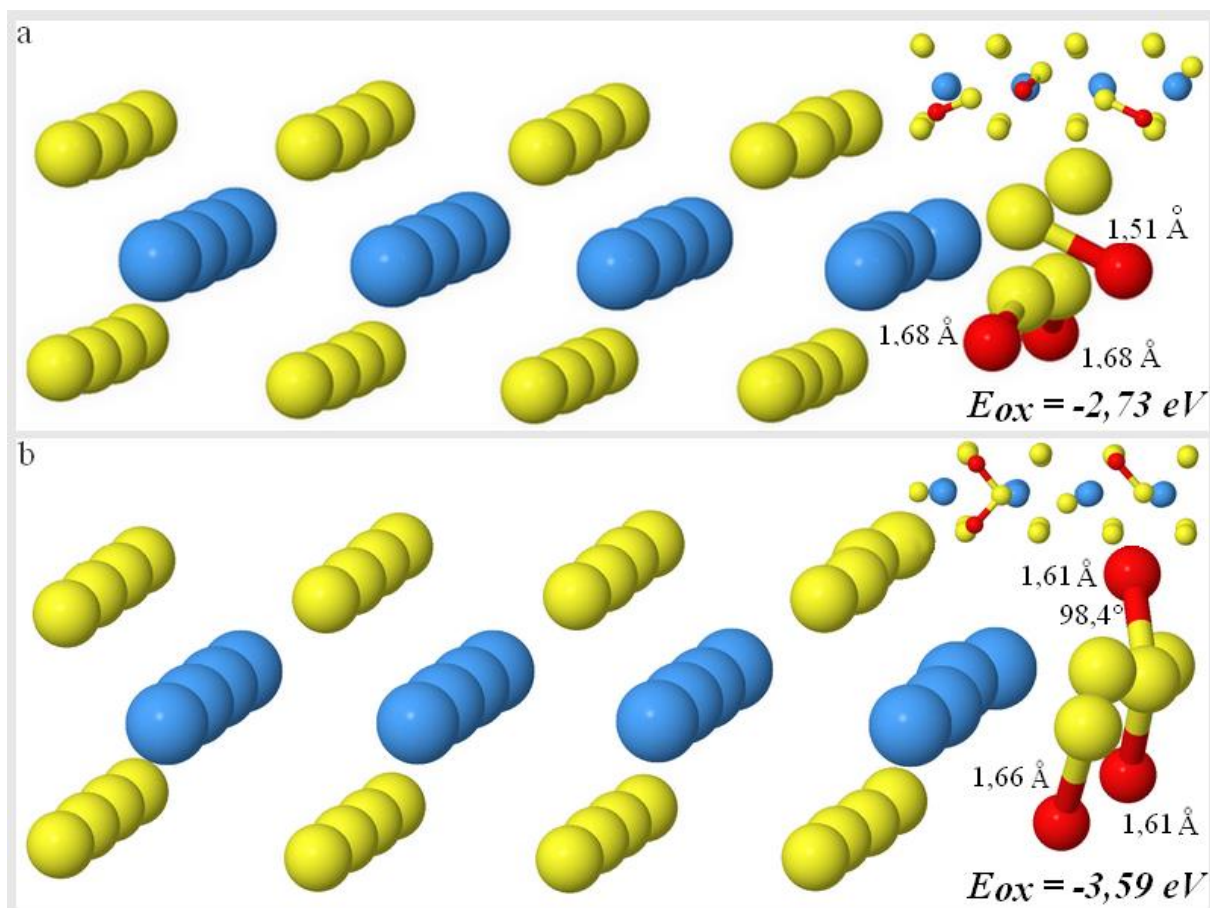
Obr. č. 27: Struktury 1H-TaS₂ a, adsorpce kyslíku na S atomu hrany 1H-TaS₂, b, adsorpce dvou atomů kyslíku na jednom atomu síry tvořící SO₂ skupinu.

Adsorpční energie při adsorpci dvou atomů kyslíku na S atomy hrany 1H-TaS₂ jsou -2,18; -2,21 a -2,56 eV. Energie odpovídají následujícím strukturním uspořádání obr. č. 28 a, atomy kyslíku jsou adsorbované na dva sousedící atomy síry hrany, obr. č. 29 b, atomy kyslíku se váží ke dvěma atomům síry, které jsou od sebe separovány neinteragujícím S atomem hrany. Poslední strukturní uspořádání je vyobrazeno v obr. č. 27 b, jedná se o navázání dvou atomů kyslíku na jeden atom síry hrany za vytvoření SO₂ skupiny. V tomto případě dihedrální úhel 98,2° je menší než dihedrální úhel v izolované SO₂ molekule 119° [65].



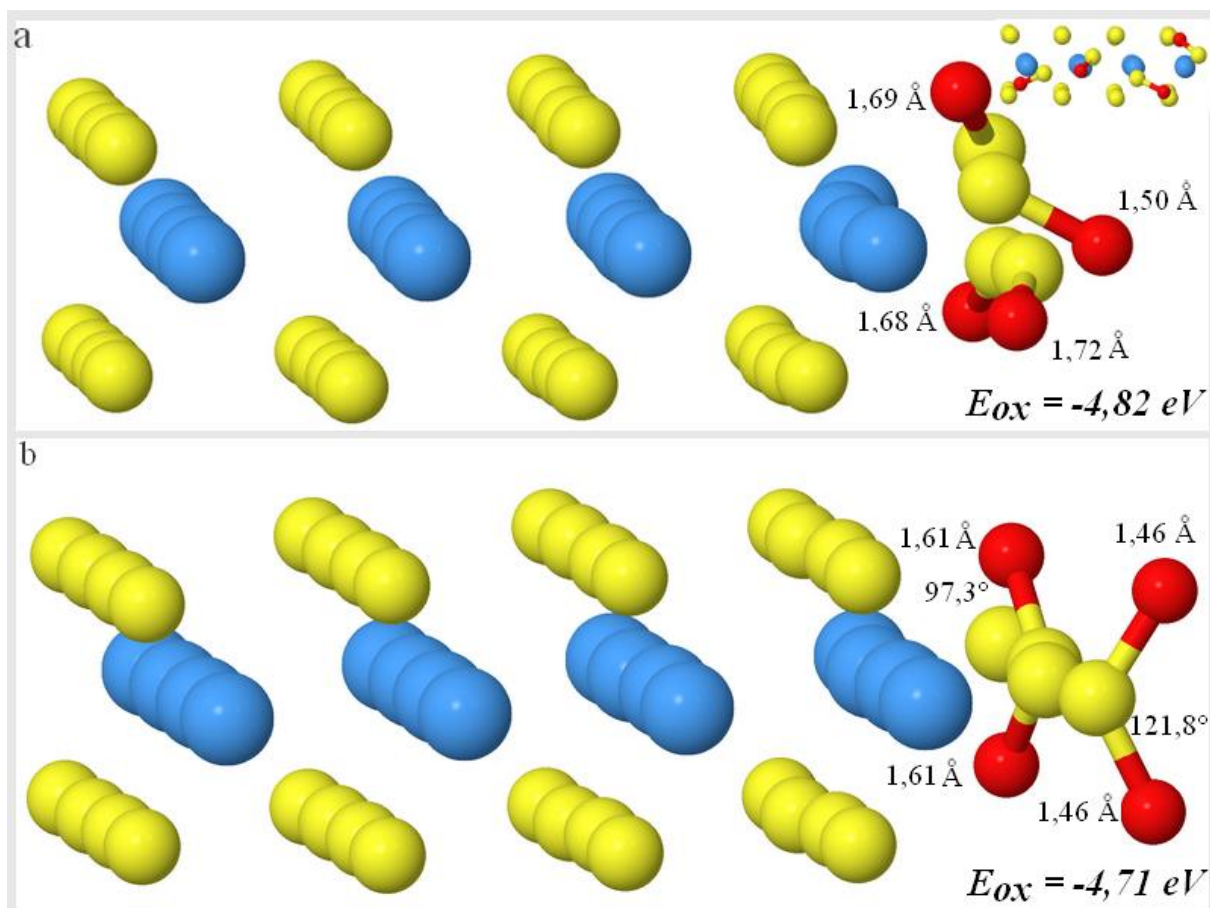
Obr. č. 28: Struktury 1H-TaS₂ a, naadsorbované 2 atomy na dvou sousedících S atomech hrany 1H-TaS₂, b, adsorpce dvou atomů na atomech síry, kdy mezi nimi leží jeden neinteragující S atom.

Adsorpční energie třech atomů kyslíku jednotlivě na tři atomy síry je pro 1H-TaS₂ -2,73 eV, avšak dojde-li při adsorpci stejného počtu atomů kyslíku k vytvoření SO₂ skupiny, je formační energie -3,59 eV a mezi S-O vazbami o délce 1,61 Å svírají úhel 98,4°. Délky vzniklých S-O vazeb u atomů kyslíku navázaných separovaně na S atomy se pohybují okolo hodnoty 1,68 Å. V porovnání s 1H-MoS₂, tedy stejným strukturním uspořádáním, avšak jiným chemickým složením, jsou výsledné formační energie pro 1H-Mo₄S₄O₃ a 1H-Ta₄S₄O₃ za vytvoření jedné SO₂ skupiny na hraně a třetím atomem kyslíku navázaném na sousedním S atomu téměř totožné ($E_{ox} = -3,27 \text{ eV}$, $-3,59 \text{ eV}$). Rozdíl mezi vzniklými SO₂ skupinami na hraně 1H-Mo₄S₄O₃ a 1H-Ta₄S₄O₃ je v délce S-O vazeb a dihedrálním úhlu, který mezi sebou svírají. U MoS₂ (jak u 1H tak i 1T polytypu) délky vazeb i úhel mezi nimi odpovídá molekule SO₂ [65], zatímco u TaS₂ je vazba delší a úhel menší.



Obr. č. 29: Struktury 1H-TaS₂ a, adsorpce 3 atomů O na S atomech hrany 1H-TaS₂, b, adsorpce 3 atomů kyslíku za vytvoření jedné SO₂ a třetího atomu navázaného na S atomu hrany 1H-TaS₂.

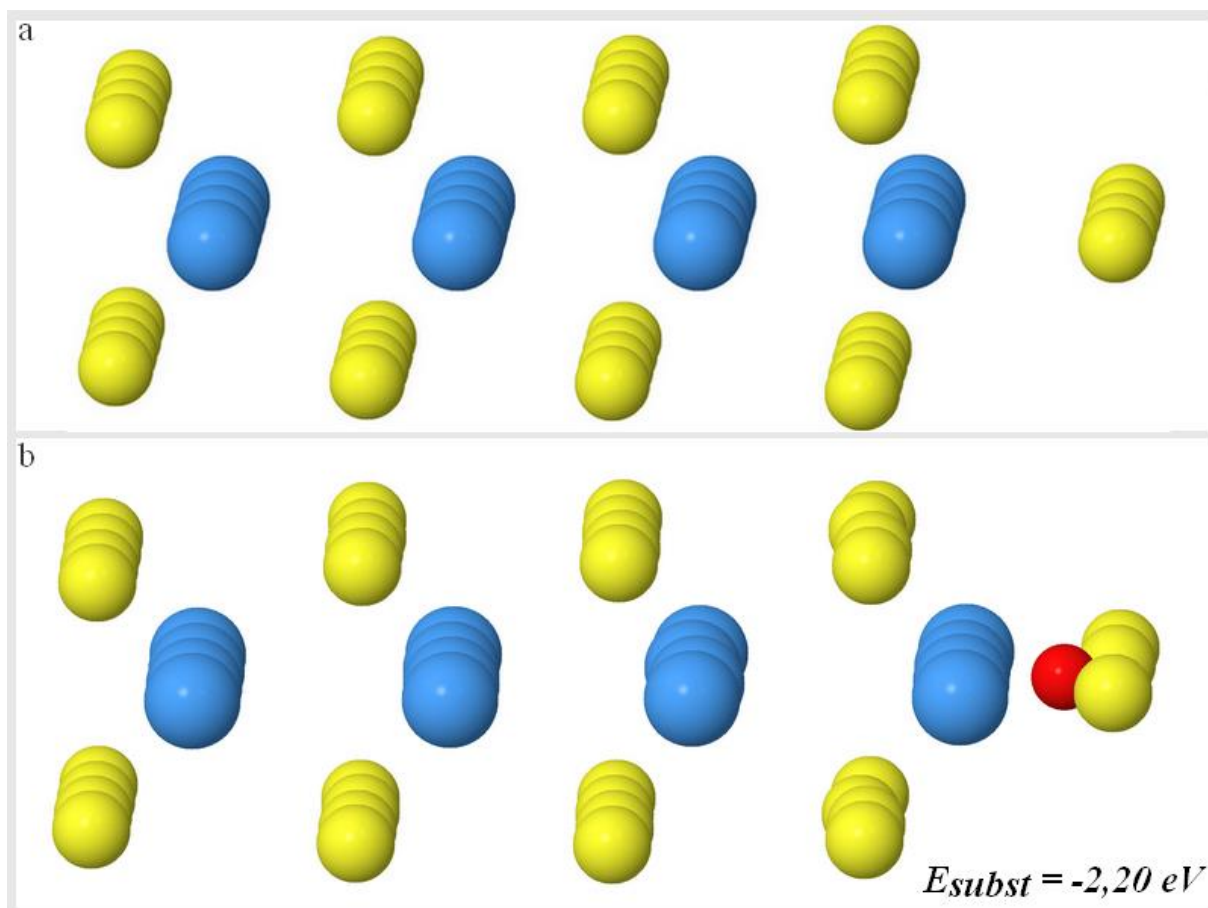
Při adsorpci čtyř atomů kyslíku na S atomy hrany 1H-TaS₂ nastávají dvě možné konfigurace, a to adsorbované 4 atomy kyslíku na 4 atomech síry anebo na dvou atomech síry za vzniku SO₂ skupin. Výsledné energie jsou srovnatelné pro obě dvě strukturní uspořádání -4,82 eV a -4,71 eV a taktéž podobné odpovídajícím energiím pro 1H-MoS₂ ($E_{ox} = -4,46$ a $-4,79$ eV). Vzniklé S-O vazby pro jednotlivě adsorbované O atomy se pohybují okolo hodnoty 1,70 Å až na délku jedné S-O vazby o hodnotě 1,50 Å. V případě SO₂ skupin jedna z nich odpovídá hodnotami délek vazeb a dihedrálních úhlů přesně izolované SO₂ molekule, zatímco druhá SO₂ skupina má delší vazby a menší dihedrální úhel (viz obr. č. 30).



Obr. č. 30: Struktury 1H-TaS₂ a, adsorpce čtyř atomů O na čtyřech S atomech hrany 1H-TaS₂, b, adsorpce čtyř atomů kyslíku za vytvoření dvou SO₂ skupin na hraně 1H-TaS₂.

Substituce atomu síry na hraně 1H-TaS₂

Substituci jednoho atomu kyslíku za atom síry na hraně 1H-TaS₂ jsme vypočítali podle rovnice (24). Substituční energie pro jeden atom kyslíku substituovaný za jeden atom síry je -2,20 eV (obr.č.31) a v porovnáním s formačními energiemi pro substituci jednoho atomu u 1H-MoS₂ ($E_{\text{subst}} = -1,58$ eV) a 1T-MoS₂ ($E_{\text{subst}} = -1,91$ eV) se jedná celkově o nejvyšší absolutní hodnotu. A ve všech třech případech došlo k tvorbě vazby mezi substituovaným kyslíkem a atomem kovu. Při substituci jsme zaznamenali snížení magnetického momentu s narůstajícím počtem substituovaných atomů síry. Hrana 1H-Ta₄O₄S₀ má magnetický moment 4,00 μ_B .

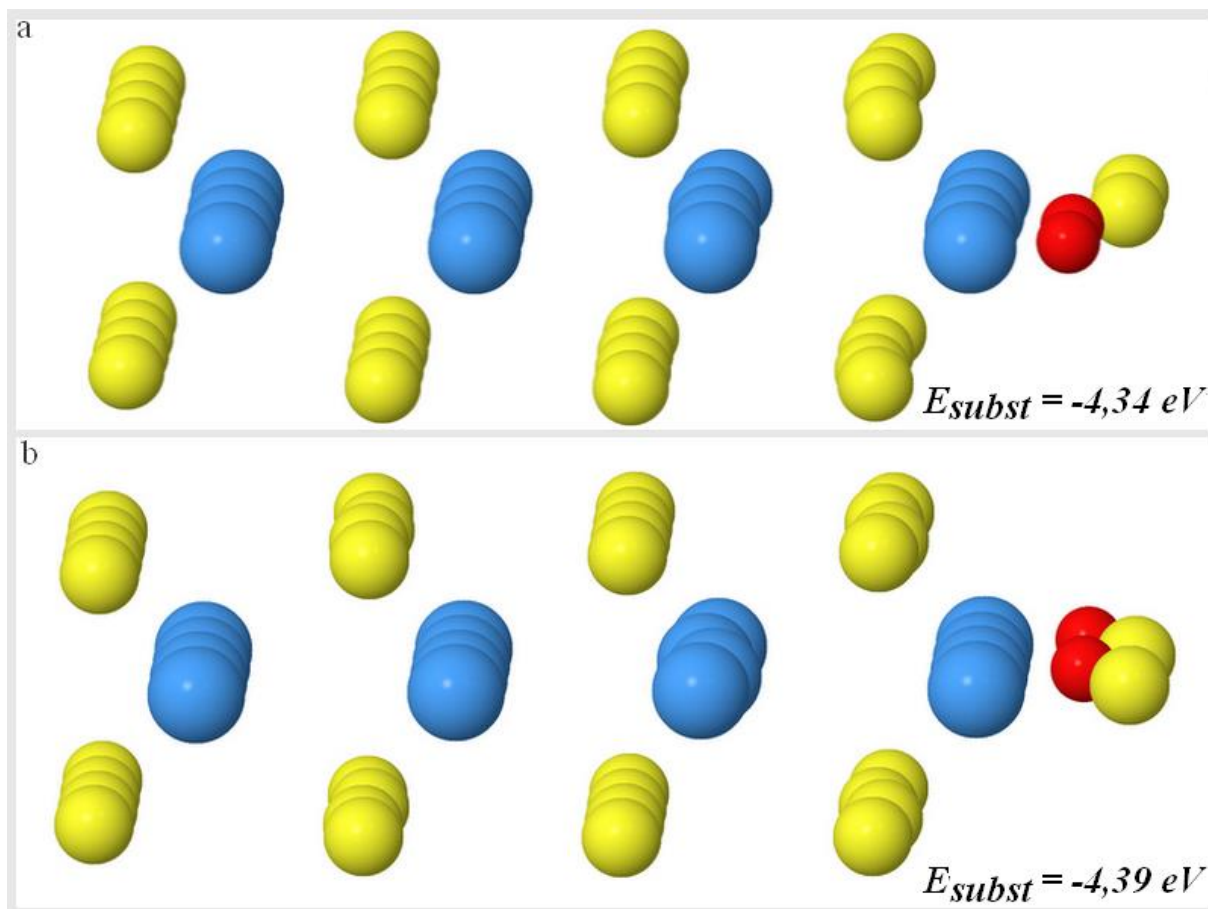


Obr. č. 31: Struktury 1H-TaS₂ a, čistá hrany 1H-TaS₂, b, substituce atomu kyslíku namísto atomu síry na hraně 1H-TaS₂.

Substitucí dvou sousedních sírových atomů nabývá formační energie hodnoty -4,34 eV, zatímco substituujeme-li dva atomy síry, které mezi sebou odděluje jiný atom síry, je tato energie -4,39 eV. Opět pozorujeme trend, kdy nižší energii lze získat pro atomy podléhající substituci ob jeden atom (*viz obr. č. 32*). Dále, porovnáme-li tyto substituční energie s oxidačními energiemi výše uvedenými pro 1H-TaS₂ polytyp nabývá substituční energie dvounásobných hodnot ($E_{ox} = -2,18$ a $-2,21$ eV). Substituce je tedy termodynamicky výrazně výhodnější. Zároveň jsou tyto formační energie při substituci dvou atomů výrazně nižší než odpovídající pro 1H-MoO₂S₂, kdy energie pro substituci dvou nesousedních atomů síry je -3,46 eV.

Zajímavé změny magnetického momentu jsme pozorovali u 1H polytypu TaS₂. Čistá 1H má magnetický moment $5,33 \mu_B$. Při adsorpci atomů kyslíku na S atomy hrany, kdy dochází k vytvoření SO₂ skupiny, jsme pozorovali snížení hodnoty magnetického momentu na $4,68 \mu_B$ oproti čisté hraně. Po adsorpci jednoho a dvou atomů kyslíků na hranu (tyto kyslíkové atomy

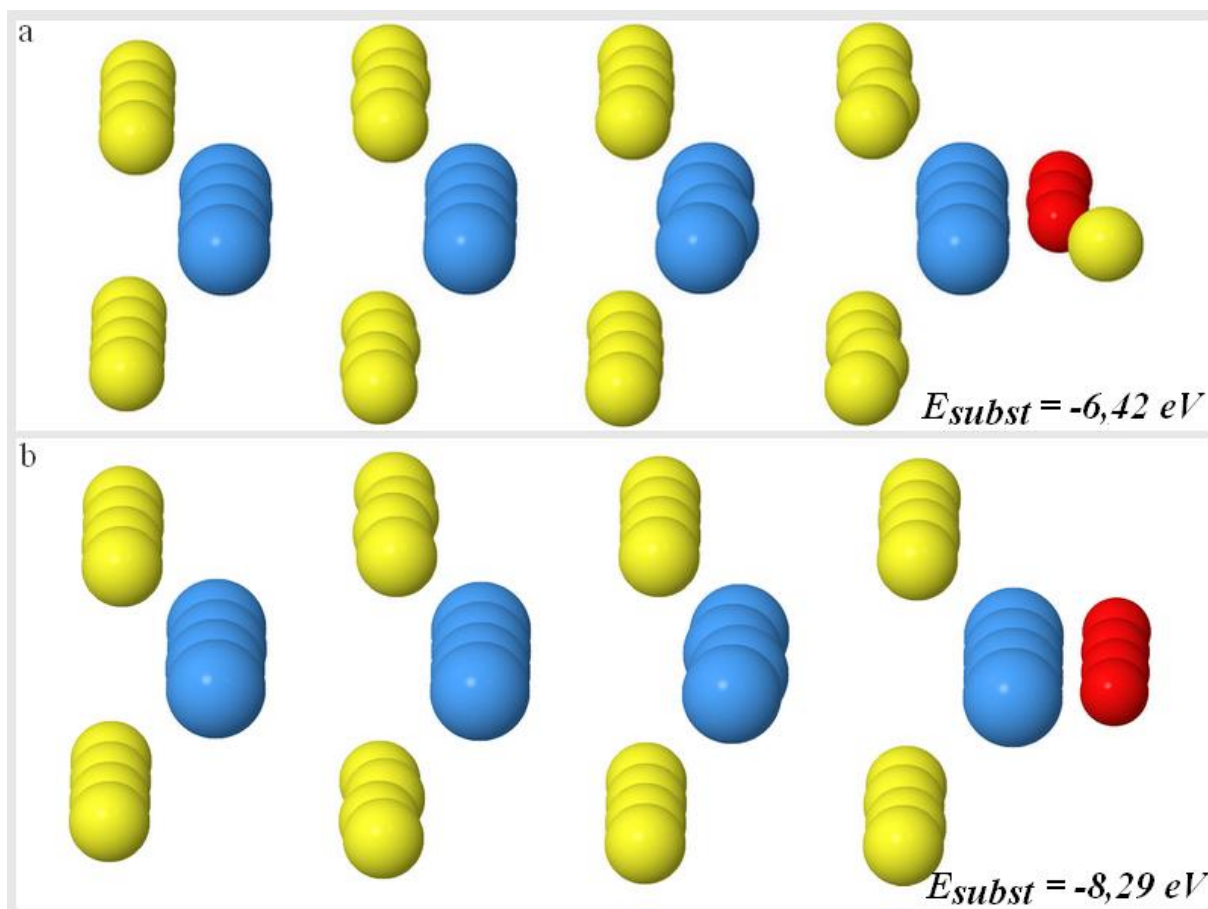
se adsorbují na dva sousední atomy síry) nepozorujeme výrazné změny v magnetickém momentu hrany, zatímco pokud adsorbujeme dva kyslíky na S atomy hrany, kdy je odděluje jeden neinteragující S atom, zvýší se hodnota magnetického momentu na $6,73 \mu_B$. Podobnou hodnotu jsme našli i pro struktury, kdy došlo k naadsorbování tří a čtyř atomů na individuální S atomy hrany. U hran, na kterých proběhla substituce, jsme pozorovali snížení magnetického momentu s narůstajícím počtem substituovaných atomů síry. Hrana $1H-Ta_4O_4S_0$ má magnetický moment $4,00 \mu_B$.



Obr. č. 32: Struktury $1H-TaS_2$ a, substituce dvěma atomy kyslíku dva atomy síry $1H-TaS_2$ b, substituce dvěma atomy síry v uspořádání „ob jeden atom“ na hraně $1H-TaS_2$.

Pokud provedeme substituci tří atomů síry na hraně 1H, substituční energie nabývá hodnoty $-6,42 \text{ eV}$ ($E_{subst} = -5,38 \text{ eV}$ pro $1H-MoS_2$) a substituci všech čtyř atomů síry na hraně odpovídá energie $-8,29 \text{ eV}$. V tomto případě nedochází k navázání kyslíkových atomů na přímo na atomy Ta, ale mezi dva Ta atomy, tj. do *bridge* polohy (obr. č. 33). Stejně tomu bylo i u substituce všech atomů síry hrany $1H-MoS_2$, kdy jsme taktéž pozorovali tvorbu Mo-O-Mo

řetízku na hraně (*Kapitola 3.4. 1H-MoS₂, Substitute kyslíku*), avšak výsledná formační energie byla daleko vyšší -6,22 eV než na TaS₂ hraně ($E_{\text{subst}} = -8,29 \text{ eV}$).



Obr. č. 33: Struktury 1H-TaS₂ a, substituce třemi atomy kyslíku tří atomů síry 1H-TaS₂ b, substituce všech atomů síry atomy kyslíků.

3.5.2 Kinetika

Z termodynamického hlediska je oxidace TaS₂ ještě výhodnějším procesem, než tomu bylo u MoS₂. Formační energie, jak pro adsorpci atomů kyslíku na hraně, tak pro jejich substituci, jsou endotermické. A tudíž limitace procesu oxidace musí být kinetická. Předpokladem pro průběh oxidace je navázání atomů kyslíku na hranu anebo povrch TaS₂, tedy disociace molekuly kyslíku. U TaS₂ se energetická bariéra pohybuje v rozsahu 0,1-0,6 eV, dochází-li při disociaci molekuly kyslíku k vytvoření SO₂ skupiny na hraně. A to v závislosti na počtu použitých intermediátů v NEB výpočtu a také počáteční poloze molekuly kyslíku. Nejnižší energetická hodnota bariéry byla nalezena 0,14 eV a molekula kyslíku byla kolmo k sírovým atomům hrany, zatímco u nejvyšší námi nalezené energetické bariéry (0,63 eV) byla poloha

molekuly kyslíku rovnoběžně s hranou. Takto nízká hodnota energetické bariéry odpovídá i trendu, který jsme pozorovali u TaS₂, kdy struktury obsahující SO₂ skupinu na hraně mají z termodynamického hlediska nižší formační energie než ty, u kterých proběhla adsorpce atomů jednotlivě.

Další proces popsaný z termodynamického hlediska-substituce je také omezen bariérou odpovídající tomuto ději. U MoS₂ jsme zjistili, že bude pravděpodobně snadné vytvořit vakanci, do které se může navázat atom kyslíku, protože vazebná energie SO₂ skupiny v hraně je 0,35 eV. V porovnání s tím, u TaS₂ nebude docházet k tvorbě vakance tak snadno, protože vazebná energie SO₂ skupiny v hraně je 2,39 eV. Hlavním z rozdílů mezi jednotlivými SO₂ skupinami vytvořenými na hranách MoS₂ a TaS₂ je velikost S-O vazeb a svírajícího dihedrálního úhlu. V porovnání s molekulou SO₂ je u TaS₂ délka vzniklých S-O vazeb větší a zároveň je velikost dihedrálního úhlu menší. To může mít i vliv na vazebnou energii v hraně.

Z termodynamického hlediska je oxidace pro 1H-TaS₂ výhodnějším dějem než pro oba polytypy MoS₂. Dalo by se tedy očekávat, že oxidace 1H-TaS₂ bude probíhat dříve a bude pozorována v mnohých experimentálních studiích, avšak tomu tak není. Na rozdíl od MoS₂, kdy je reakce limitována velikostí disociační bariéry molekuly kyslíku, je u TaS₂ kritickým krokem oxidace vysoká hodnota vazebné energie vzniklých SO₂ skupin. Ta limituje tvorbu vakancí v hraně, zamezující počátečnímu šíření oxidace.

3.6 Shrnutí oxidace TMDs

Z našich výsledků lze předpokládat, že TMDs nebudou stabilní na vzduchu. Výpočty jsme zjistili, že k oxidaci dochází nejenom u MoS₂ jak poukazovala experimentální studie Gaa *et al.* [52], ale také i u 1H a 1T-TaS₂. Oxidace TaS₂ nebyla doposud experimentálně zkoumána, takže naše výsledky přináší první náhled do této problematiky. Celkový proces oxidace, sestávající se jak z adsorpce, tak substituce atomů kyslíku a následné postupné přeměny hrany v řetízek připomínající MoO₃, jsme popsali u 1H-MoS₂.

V rámci výpočtů jsme postupně zvyšovali počet adsorbovaných kyslíků na hraně. Zjistili jsme, že se zvyšujícím se zaplněním hrany se na ní začínaly tvořit SO₂ skupiny. Jejich vazebná energie v hraně je pouhých 0,35 eV a tedy může docházet k jejich snadnému uvolnění z hrany. Uvolněním SO₂ molekuly z hrany dochází k vytvoření vakance, do které je možné navázat další atom kyslíku. Efektivně tedy dojde k substituci síry za kyslík. Substituce kyslíkových atomů se dle výpočtů jeví jako termodynamicky preferovanější oproti adsorpci, a to nepřímo naznačují i předchozí experimentální studie oxidovaného MoS₂, kdy byly

nalezeny pomocí XPS evidentní známky Mo-O vazeb a úbytek atomů síry [67,70,72]. Další zvýšení počtu atomů kyslíku je stále endotermické až do bodu, kdy dochází k vytvoření MoO₃ řetízku. Struktura MoO₃ řetízku, vzniklého na hraně, je velmi podobná krystalickému MoO₃. Zdá se, že tímto mechanismem může dojít k celkové změně v oxidované struktuře, což také potvrzují některé experimentální práce, v nichž byl pozorován vznik „heterostruktury“ MoO₃ a MoS₂ [67].

Tabulka č. 1: Hodnoty formačních energií pro **adsorpci** kyslíků na hraně pro 1H a 1T-MoS₂ a pro 1H-TaS₂. U 1T fáze odpovídá první hodnota adsorpci na S atom hrany a druhá hodnota adsorpci kyslíkových atomů libovolně na hranu- ve většině případů na atomy kovu.

| Počet atomů kyslíků na hraně: | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1H-MoS ₂ | -0,92 | -2,37 | -3,54 | -4,79 |
| per #O | | -1,19 | -1,18 | -1,20 |
| 1T-MoS ₂ | -1,12 | -3,20/-4,24 | -4,50/-6,11 | -6,02/-9,19 |
| per #O | | -1,60/-2,12 | -1,50/-2,04 | -1,51/-2,30 |
| 1H-TaS ₂ | -1,15 | -2,56 | -3,59 | -4,82 |
| per #O | | -1,28 | -1,20 | -1,21 |

Oxidace u 1T-MoS₂ má zpočátku stejný charakter jako u 1H-MoS₂ a výsledné hodnoty pro adsorpci jednoho až tří kyslíku na S atomy hrany jsou u těchto polytypů podobné, větší rozdíly pozorujeme až u vyššího zastoupení atomů kyslíku na hraně. U 1T-MoS₂ je stabilnější konfigurace, kdy se dva atomy kyslíku naváží na S atom za vytvoření SO₂ skupiny namísto aby se každý kyslík vázal individuálně na jeden S atom hrany jako tomu bylo u 1H-MoS₂. V 1T polytypu je hrana asymetrická a adsorpce kyslíku probíhá i přímo na molybdenové atomy. V tomto případě formační energie výrazně klesá (až dvojnásobně), a to již od adsorpce dvou atomů kyslíku na hranu (viz *Tabulka č. 1*). Jelikož se jedná o polytypy tvořené stejnými prvky (jedná se tedy o stejné chemické složení), je evidentní, že strukturní uspořádání a koordinace atomů na hraně hrají velkou roli ve výsledných adsorpčních vlastnostech hrany.

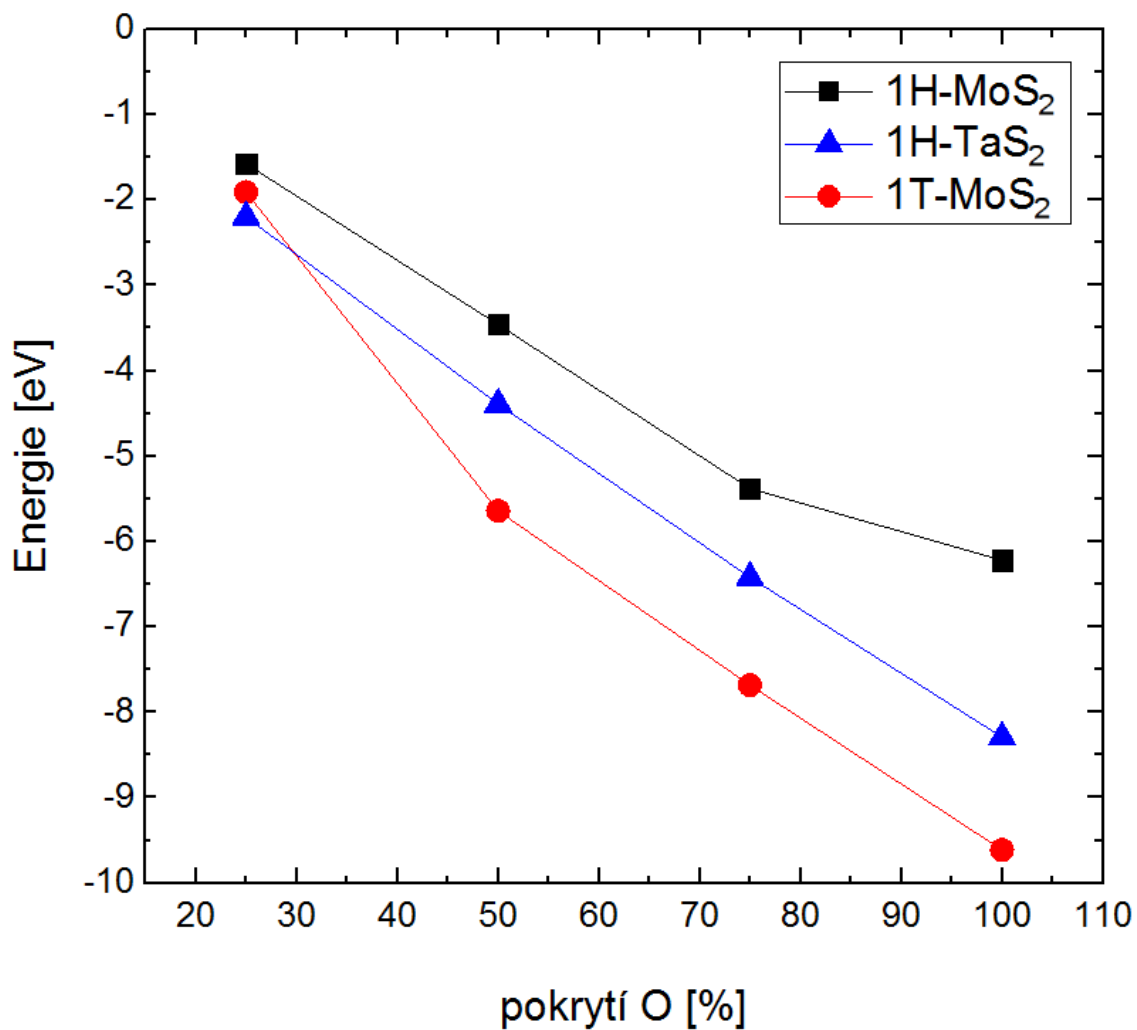
Výsledné formační energie pro substituci atomů kyslíku na hraně 1T-MoS₂ a 1H-MoS₂ jsou z počátku podobné, avšak s vyšším počtem substituovaných atomů kyslíku za atomy síry se energetický rozdíl zvyšuje. U obou dochází k stabilizaci systému již první substitucí jednoho atomu kyslíku a postupně se výsledná formační energie snižuje. Z *Tabulky č. 2* můžeme vyčíst, že totéž platí i u 1H-TaS₂ (*obr. č. 34*).

Tabulka č. 2: Hodnoty nejvýhodnějších formačních energií pro **substituci** atomů kyslíku za atomy síry hrany pro strukturní fáze 1H a 1T-MoS₂ a 1H-TaS₂. Energie jsou uvedeny v eV a v eV vztahených na počet kyslíkových atomů.

| <i>Počet atomů kyslíku na hraně:</i> | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> |
|--|----------|----------|----------|----------|
| 1H-MoS ₂ <i>per #O</i> | -1,58 | -3,46 | -5,38 | -6,22 |
| 1T-MoS ₂ <i>per #O</i> | -1,91 | -5,68 | -7,68 | -9,61 |
| 1H-TaS ₂ <i>per #O</i> | -2,20 | -4,39 | -6,42 | -8,29 |
| | | -2,20 | -2,14 | -2,07 |

I když se jedná u polytypů 1H MoS₂ a 1H-TaS₂ o stejné strukturní uspořádání, dochází u nich vlivem rozdílného chemického složení k jinému průběhu oxidace. Odlišnosti pozorujeme i ve způsobu navázání kyslíkových atomů při adsorpci. Příkladem mohou být SO₂ skupiny vznikající na 1H-TaS₂, které mají delší S-O vazby a svírají menší dihedrální úhel než v případě SO₂ skupin, které vznikly na MoS₂ polytypech. Hlavní rozdíl u těchto strukturně stejných polytypů jsou hodnoty formačních energií. U 1H-TaS₂ jsme pozorovali nižší hodnoty formačních energií ať už docházelo k adsorpci či substituci kyslíkových atomů na hranu (viz *Tabulka č. 1, 2*). *Z obr. č. 34, obr. č. 16* vidíme mnohem nižší formační energie u 1H-TaS₂ ve srovnání s oběma polytypy MoS₂ jak v případě adsorpce, tak i substituce.

Substituce



Obr. č. 34: Graf s výslednými hodnotami pro substituci atomů síry hrany 1H,1T-MoS₂ a 1H-TaS₂.

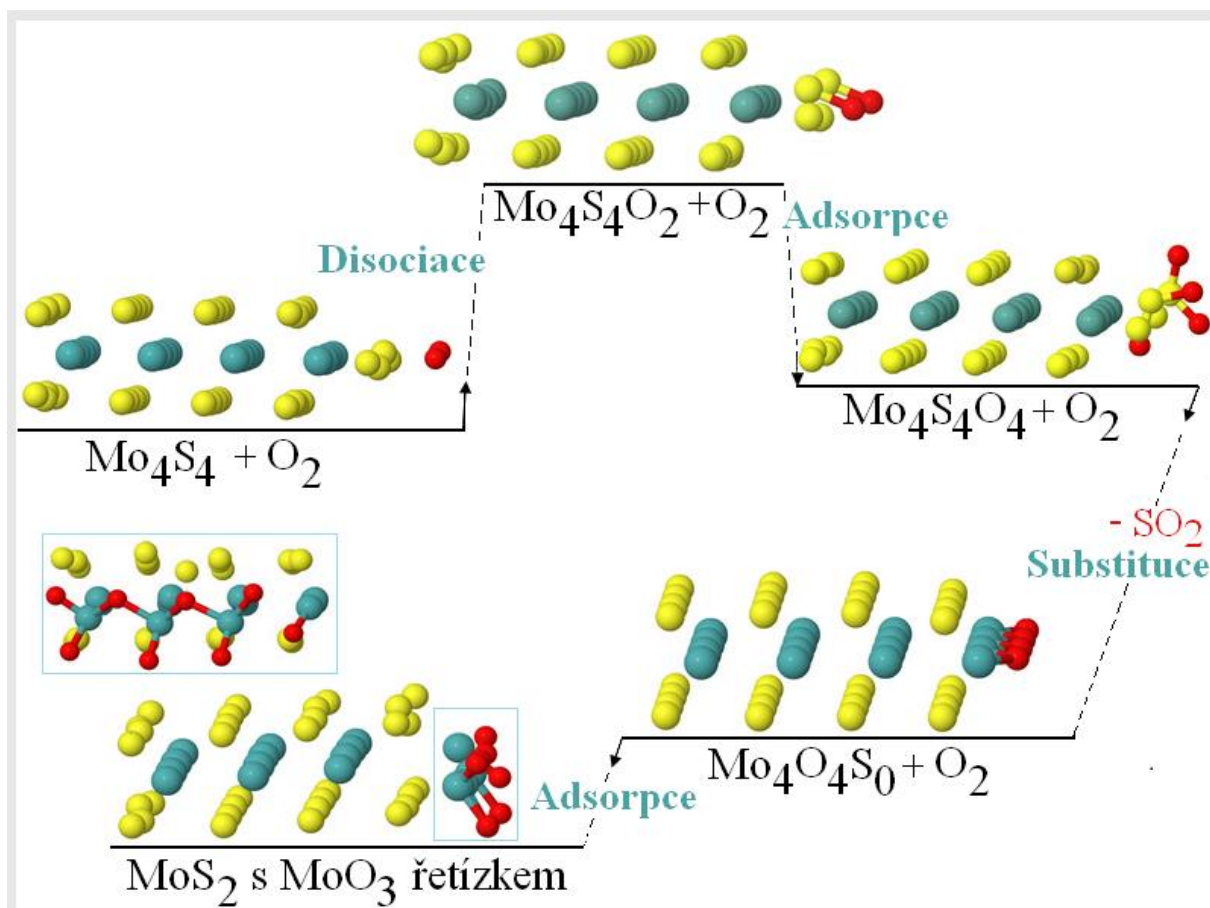
4 Závěr

Až do nedávné doby se za normálních podmínek považovaly dichalkogenidy přechodných kovů za materiály na vzduchu stabilní, stejně jako grafen. První studie věnovaná jejich stabilitě byla vydána v roce 2016, kdy bylo experimentálně pozorováno stárnutí jednovrstevnatého MoS_2 , WS_2 za méně než půl roku [52]. To nás vedlo ke studiu oxidace jedné vrstvy u dvou různých polytypů 2H,1T- MoS_2 a 2H- TaS_2 , (jelikož jsme studovali oxidaci pouze na jedné vrstvě, je v této práci označován 2H polytyp jako 1H). V rámci kapitol 3.4 *Oxidace MoS_2* a 3.5 *Oxidace TaS_2* jsme jako první prokázali jejich nestabilitu na vzduchu použitím výpočetních metod.

Z termodynamického hlediska mohou probíhat dva děje-adsorpce nebo substituce. U 1T- MoS_2 a 1H- TaS_2 jsme pro oba dva děje prošetřili všechny možné konfigurace atomu kyslíku na hraně až do jejího úplného pokrytí. Již formační energie odpovídající adsorpci jednoho atomu kyslíku na hraně všech polytypů byly endotermické, tzn. že děj je termodynamicky výhodným. S postupně zvyšujícím se počtem adsorbovaných/substituovaných atomů kyslíku formační energie klesaly. V *Tabulce č. 3* jsme shrnuli nejvýhodnější formační energie pro jednotlivý stupeň adsorpce/substituce a barevně vyznačili trendy, které jsme u struktur sledovali. Vzájemným porovnáním hodnot formačních energií odpovídajících jednotlivým stupňům adsorpce a substituce jsme zjistili, že je z termodynamického hlediska děj substituce výhodnější. K úplnému objasnění celkového procesu oxidace jsme se u 1H- MoS_2 polytypu zabývali i oxidací s vyšším počtem atomů kyslíku vedoucí ke konverzi MoS_2 v MoO_3 .

Na *obr. č. 35* jsme naznačili schéma oxidace probíhající od hrany 1H- MoS_2 . Adsorpce kyslíkových atomů na hranu vedla k vytvoření SO_2 skupin, jejichž vazebná energie v hraně byla pouhých 0,35 eV. SO_2 molekuly se tedy mohou snadno uvolňovat z hrany a tím vytvořit vakanci susceptibilní k dalšímu navázání kyslíkových atomů. To nepřímo potvrzují i experimentální studie [67,70,72], v nichž byl pozorován úbytek atomů síry a vznik nových Mo-O vazeb u MoS_2 pomocí XPS. Dalším krokem byla substituce atomů síry atomy kyslíku, kdy při úplné substituci hrany byla formační energie téměř 1,5x nižší než při úplné adsorpci (viz *Tabulka č. 3*). Následná adsorpce kyslíkových atomů na zcela substituovanou hranu byla stále endotermická až do bodu, kdy došlo k vytvoření MoO_3 řetízku na hraně (viz *obr. č. 35, modrý rámeček*). Další adsorpce atomů kyslíku na MoO_3 řetízek již nebyly termodynamicky výhodné. Nabízela se otázka, jestli je tato konfigurace konečným produktem oxidace. Zjistili jsme, že adsorpce/substituce povrchových atomů síry, nacházejících se v těsné blízkosti

vytvořeného MoO_3 řetízku vede k dalšímu snížení formačních energií. Z čehož vyplývá, že se oxidace může šířit dál směrem do středu této vrstvy. Konverze jedné vrstvy krystalického MoS_2 na MoO_3 byla pozorována i experimentálně za užití O_2 plasmy [67]. I když jsou formační energie pro adsorpci i substituci endotermické, za normálních podmínek nepozorujeme přímou přeměnu MoS_2 na MoO_3 , tzn. oxidace musí být limitována kineticky.



Obr. č. 35: Schématické znázornění celkového děje oxidace u jedné vrstvy 2H-MoS_2 . Při oxidaci dochází k vytvoření MoO_3 řetízku na hraně. V modrém rámečku je jeho detail.

Kinetika hrála v oxidaci polytypů MoS_2 i TaS_2 klíčovou roli. K tomu, aby vůbec oxidace probíhala, bylo zapotřebí navázání kyslíkových atomů na hranu polytypu. První energetickou bariérou byla tedy disociace molekuly kyslíku. U 1H-MoS_2 se disociační bariéra pohybovala v rozsahu 0,3-0,6 eV v závislosti na způsobu adsorpce vzniklých kyslíkových atomů. Tato energie byla u 1H-MoS_2 výrazně nižší než u disociace na povrchu a srovnatelná s vazebnou energií SO_2 skupin. U 1T-MoS_2 se energie disociace molekuly kyslíku pohybovala v rozmezí 1,4 až 1,6 eV a i vazebná energie (0,62 eV) byla dvakrát větší než v případě 1H-MoS_2 . Pro 1H-TaS_2 byla velikost disociační bariéry molekuly kyslíku 0,1 až 0,6 eV, ale

reakční dráha disociace byla jiná - atomy kyslíku se adsorbovaly na hranu za vytvoření SO₂ skupiny. Na rozdíl od SO₂ skupiny vzniklé u obou polytypů MoS₂ měla tato SO₂ skupina delší délky S-O vazeb a menší dihedrální úhel ve srovnání s molekulou SO₂ [66]. Také vazebná energie vzniklé SO₂ skupiny u TaS₂ byla vysoká (2,39 eV), a tudíž limitujícím krokem oxidace u TaS₂ je vytvoření vakancí.

Tabulka č. 3: Tabulka shrnující nejnižší formační energie pro jednotlivé konfigurace 1H,1T-MoS₂ a 1H-TaS₂ podléhající adsorpci a substituci kyslíkovými atomy. U některých konfigurací jsme vyzorovali specifická opakující se strukturní uspořádání, které jsme v tabulce označili barevnými symboly. ● označuje navázání kyslíkových atomů v sousedící pozici. ● odpovídá adsorpci/substituci kyslíkových atomů tak, že mezi nimi je jeden neinteragující atom. ● značí struktury, u kterých je preferovaná SO₂ skupina. U struktur označených △ dochází k navázání kyslíkových atomů do můstkové pozice. Index S u formačních energiích pro 1T polytyp značí navázání na S atom hrany.

| | Formační energie- -adsorpce [eV] | Obrázek č. | | Formační energie- -substituce [eV] | Obrázek č. |
|--|-------------------------------------|---------------|--|---------------------------------------|---------------|
| 1H-Mo ₄ S ₄ O | -0,92 | 5 | 1H-Mo ₄ OS ₃ | -1,58 | 10 |
| 1H-Mo ₄ S ₄ O ₂ | -2,37 ● | 6 | 1H-Mo ₄ O ₂ S ₂ | -3,46 ● | 11 |
| 1H-Mo ₄ S ₄ O ₃ | -3,54 △ | 8 | 1H-Mo ₄ O ₃ S ₁ | -5,38 | 12 |
| 1H-Mo ₄ S ₄ O ₄ | -4,79 ● | 9 | 1H-Mo ₄ O ₄ S ₀ | -6,22 △ | 12 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O | -1,12 (S) | 16 | 1T-Mo ₄ OS ₃ | -1,91 | 22 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₂ | -3,20 (S) ● | 19 | 1T-Mo ₄ O ₂ S ₂ | -5,64 ● | 23 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₃ | -4,50 (S) ● | 18 | 1T-Mo ₄ O ₃ S ₁ | -7,68 | 24 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₄ | -6,02 (S) ● | 19 | 1T-Mo ₄ O ₄ S ₀ | -9,61 | 24 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O | 0,31 | 26 | 1H-Ta ₄ OS ₃ | -2,20 | 30 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₂ | -4,24 ● | 26 | 1H-Ta ₄ O ₂ S ₂ | -4,39 ● | 31 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₃ | -6,11 | 28 | 1H-Ta ₄ O ₃ S ₁ | -6,42 △ | 32 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₄ | -9,19 △ | 29 | 1H-Ta ₄ O ₄ S ₀ | -8,29 △ | 32 |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O | -1,15 | 26 | | | |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O ₂ | -2,56 ● | 26 | | | |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O ₃ | -3,59 ● | 28 | | | |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O ₄ | -4,82 | 29 | | | |

K dalšímu studiu se nejenom nabízí zjištění vlivu oxidace na vlastnosti těchto materiálů, ale také i nalezení způsobu, jak jejich oxidaci zamezit. Na závěr je mi ctí uvést, že výsledky popisující celkový děj oxidace u jedné vrstvy 2H-MoS₂ již byly publikovány [73] a nyní připravujeme doplňující článek, popisující oxidaci u 1T-MoS₂ a 1H,1T-TaS₂.

5 Summary

Until recently, transition-metal dichalcogenides have been considered to be air-stable materials at normal conditions. This paradigm was challenged by recent study, in which the aging of monolayer MoS₂, WS₂ stored in air was observed in less than half a year [52]. This led us to study computationally the oxidation of a single layer of two different polytypes (2H and 1T) of MoS₂ and 2H-TaS₂ (since we studied oxidation of single layer of 2H, we called 2H polytypes as 1H). In chapter 3.4 *Oxidation of MoS₂* and 3.5 *Oxidation of TaS₂* we showed that transition-metal dichalcogenides are indeed susceptible to oxidation.

From thermodynamic point of view, the oxidation may proceed via adsorption or substitution of oxygen atoms. For 1T-MoS₂ and 1H-TaS₂, we investigated all the possible configurations of the oxygen atom on the edge until it was completely covered. The formation energy corresponding to the adsorption of one oxygen atom on the edge of all polytypes was endothermic, i.e. that the process was thermodynamically favorable. With the gradually increasing number of adsorbed/substituted oxygen atoms of formation energy was further decreasing. In *Table 3*, we summed up the most favorable formation energy for each step of adsorption/substitution and marked the structural trends we observed. By comparing the respective values of the formation energies, we found that the substitution favored over adsorption. To fully elucidate the overall oxidation process, the 1H-MoS₂ polytype also studied oxidation with a higher number of oxygen atoms, which lead to the change of MoS₂ into the structure resembling that of MoO₃.

In *Fig. no. 35*, we illustrate the course of oxidation at the 1H-MoS₂ edge according to our calculations. The dissociation of oxygen molecule and adsorption of oxygen atoms on the edge led to the formation of SO₂ groups whose binding energy at the edge was only 0.35 eV. Thus, SO₂ molecules could easily be released from the edges and thereby create a sulfur vacancy suitable for further binding of oxygen atoms. This is indirectly confirmed by experimental studies [67,70,72], which observed lowering amount the sulfur atoms and the formation of new Mo-O bonds in MoS₂. The formation energy for the substitution of sulfur atoms by oxygen atoms was almost 1.5 times lower than the energy for adsorption (see *Table 3*). Subsequent adsorption of oxygen atoms into the fully-substituted edge was still endothermic up to the point where the MoO₃ chain was formed at the edge (see *Figure 35, blue frame*). Further adsorption of oxygen atoms on the MoO₃ chain was no longer thermodynamically beneficial. The question was whether this configuration was the final product of oxidation. We

have found that the adsorption/substitution of sulfur atoms at surface sites to the formed MoO_3 chain leads to a further reduction in formation energies. This suggests that oxidation can spread further from the edge onto the surface of MoS_2 . Conversion of one layer of crystalline MoS_2 in MoO_3 was observed in the experimental study using O_2 plasma [67]. Although the formation energy for both adsorption and substitution was endothermic, direct conversion of MoS_2 into MoO_3 does not happen at normal conditions. This fact suggests that oxidation must be limited kinetically.

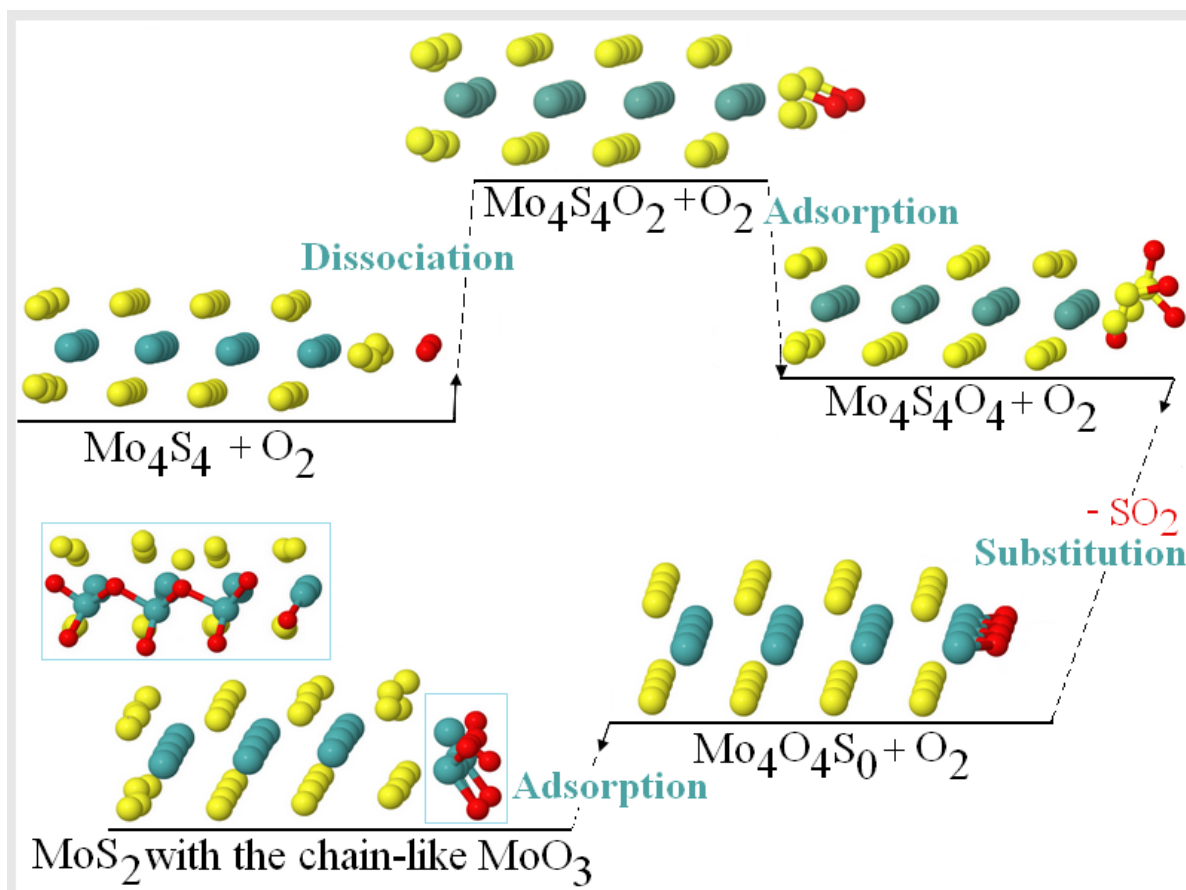


Fig. no. 35: Schematic representation of the overall oxidation effect of single layer 2H-MoS₂. During oxidation, the MoO₃ chain is formed on the edge. In the blue frame is its detail.

Kinetics played a key role in oxidation of MoS₂ and TaS₂ polytypes. The first energy barrier is the dissociation of the oxygen molecule. In 1H-MoS₂, the dissociation barrier ranged from 0.3 to 0.6 eV depending on the position of the formed oxygen atoms at the edge. This energy is comparable to the binding energy of SO₂ groups in 1H-MoS₂. At 1T-MoS₂, the dissociation energy of oxygen molecule ranged from 1.4 to 1.6 eV and the binding energy of SO₂ (0.62 eV) was twice as large as that of 1H-MoS₂. Therefore, for both MoS₂ polytypes,

oxidation was limited by the height of the dissociation barrier of the oxygen molecule. For 1H-TaS₂, on the other hand, the height of the dissociation barrier of the oxygen molecule was rather low (0.1 to 0.6 eV), and the lowest energy path was found when the oxygen atoms adsorbed onto the edge directly in the form the SO₂ group. Unlike the SO₂ group formed on both MoS₂ polytypes, this SO₂ has a longer length of S-O bonds and a smaller dihedral angle compared to the SO₂ molecule [66]. The binding energy of the SO₂ group at TaS₂ edge was high (2.39 eV), and thus it seemed that the limiting step of TaS₂ oxidation was the creation of sulfur vacancies needed for substitution to proceed.

Table 3: Table summarizing the lowest formation energy for the individual 1H, 1T-MoS₂ and 1H-TaS₂ configurations while they were under adsorption and substitution by oxygen atoms. For some configurations, we have noticed a specific repeating structure that we have colored with symbols in the table. ● refers to the binding of oxygen atoms in the adjacent position. ● corresponds to the adsorption/substitution of oxygen atoms in such a way that there is one non-interacting atom among them. ● denotes structures in which the SO₂ group is preferred. △ labels structures in which the oxygen atoms are bound to the bridge position. The S index of the formation energies for the 1T polytype signifies the binding to the S atom of the edge.

| | <i>Formation energy -adsorption [eV]</i> | <i>Fig. No.</i> | | <i>Formation energy -substitution [eV]</i> | <i>Fig. No.</i> |
|--|--|---------------------|--|--|---------------------|
| 1H-Mo ₄ S ₄ O | -0,92 | 5 | 1H-Mo ₄ OS ₃ | -1,58 | 10 |
| 1H-Mo ₄ S ₄ O ₂ | -2,37 ● | 6 | 1H-Mo ₄ O ₂ S ₂ | -3,46 ● | 11 |
| 1H-Mo ₄ S ₄ O ₃ | -3,54 △ | 8 | 1H-Mo ₄ O ₃ S ₁ | -5,38 | 12 |
| 1H-Mo ₄ S ₄ O ₄ | -4,79 ● | 9 | 1H-Mo ₄ O ₄ S ₀ | -6,22 △ | 12 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O | -1,12 (S) | 16 | 1T-Mo ₄ OS ₃ | -1,91 | 22 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₂ | -3,20 (S) ● | 19 | 1T-Mo ₄ O ₂ S ₂ | -5,64 ● | 23 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₃ | -4,50 (S) ● | 18 | 1T-Mo ₄ O ₃ S ₁ | -7,68 | 24 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₄ | -6,02 (S) ● | 19 | 1T-Mo ₄ O ₄ S ₀ | -9,61 | 24 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O | 0,31 | 26 | 1H-Ta ₄ OS ₃ | -2,20 | 30 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₂ | -4,24 ● | 26 | 1H-Ta ₄ O ₂ S ₂ | -4,39 ● | 31 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₃ | -6,11 | 28 | 1H-Ta ₄ O ₃ S ₁ | -6,42 △ | 32 |
| 1T-Mo ₄ S ₄ O ₄ | -9,19 △ | 29 | 1H-Ta ₄ O ₄ S ₀ | -8,29 △ | 32 |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O | -1,15 | 26 | | | |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O ₂ | -2,56 ● | 26 | | | |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O ₃ | -3,59 ● | 28 | | | |
| 1H-Ta ₄ S ₄ O ₄ | -4,82 | 29 | | | |

The goal of further studies is to determine the effect of oxidation on the properties of these materials, and to find a way how to prevent their oxidation. Finally, I would like to note that the results describing the oxidation process in single layer 2H-MoS₂ have already been published [73] and we are preparing a manuscript describing the oxidation of 1T-MoS₂ and 1H, 1T-TaS₂.

6 Reference

- [1] J. Martincová, *Strukturní vlastnosti a HER reaktivita dichalkogenidů přechodných kovů*, Olomouc, (2016), Bakalářská práce (Bc.), Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta.
- [2] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, R.T. Vang, M. V. Bollinger, B.S. Clausen, H. Topsøe, K.W. Jacobsen, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, *Nanotechnology* 14 (2003) 385-389.
- [3] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 86 (1984) 400–412.
- [4] A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera, *Chem. Commun.* 51 (2015) 8450–8453.
- [5] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7296-7299.
- [6] Q. Tang, D. Jiang, *ACS Catal.* 6 (2016) 4953.
- [7] X. Li, H. Zhu, *J. Mater.* 1 (2015) 33–44.
- [8] R.F. Sebenik, A.R. Burkin, R.R. Dorfler, J.M. Laferty, G. Leichtfried, H. Meyer-Grünow, P.C.H. Mitchell, M.S. Vukasovich, D.A. Church, G.G. Van Riper, J.C. Gilliland, S.A. Thielke, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2000.
- [9] F. Wypych, R. Schöllhorn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 0 (1992) 1386–1388.
- [10] Z. He, W. Que, *Appl. Mater. Today* 3 (2016) 23–56.
- [11] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* 10 (2010) 1271–1275.
- [12] Q. Tang, D.E. Jiang, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3743–3748.
- [13] J.U. Lee, K. Kim, S. Han, G.H. Ryu, Z. Lee, H. Cheong, *ACS Nano* 10 (2016) 1948-1953.
- [14] K.K. Tiong, T.S. Shou, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2001) 5043–5052.
- [15] R.J. Toh, Z. Sofer, J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Pumera, *Chem. Commun.* 53 (2017) 3054–3057.

- [16] S.M. Tan, A. Ambrosi, Z. Sofer, Š. Huber, D. Sedmidubský, M. Pumera, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 7170–7178.
- [17] R. Ganatra, Q. Zhang, *ACS Nano* 8 (2014) 4074–4099.
- [18] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 245213.
- [19] J. Luxa, V. Mazánek, M. Pumera, P. Lazar, D. Sedmidubský, M. Callisti, T. Polcar, Z. Sofer, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 8082–8091.
- [20] L.J. Li, W.J. Lu, Y. Liu, Z. Qu, L.S. Ling, Y.P. Sun, *Phys. C Supercond.* 492 (2013) 64–67.
- [21] N. V. Smith, S.D. Kevan, F.J. DiSalvo, *J. Phys. C Solid State Phys.* 18 (1985) 3175.
- [22] M. Eibschutz, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 10914–10917.
- [23] M.J. Hollander, Y. Liu, W.J. Lu, L.J. Li, Y.P. Sun, J.A. Robinson, S. Datta, *Nano Lett.* 15 (2015) 1861–1866.
- [24] B. Sipos, A.F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró, E. Tutiš, *Nat. Mater.* 7 (2008) 960–965.
- [25] P.A. Parilla, A.C. Dillon, K.M. Jones, G. Riker, D.L. Schulz, D.S. Ginley, M.J. Heben, *Nature* 397 (1999) 114–114.
- [26] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666–669.
- [27] H. Li, J.M.T. Wu, Z.Y. Yin, H. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 1067–1075.
- [28] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (2005) 10451–10453.
- [29] X. Zou, Y. Liu, B.I. Yakobson, *Nano Lett.* 13 (2013) 253–258.
- [30] Z. Zeng, T. Sun, J. Zhu, X. Huang, Z. Yin, G. Lu, Z. Fan, Q. Yan, H.H. Hng, H. Zhang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 9052–9056.
- [31] G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, M. Chhowalla, *ACS Nano* 6 (2012) 7311–7317.

- [32] K.E. Dungey, M.D. Curtis, J.E. Penner-Hahn, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2152–2161.
- [33] X.J. Chua, S.M. Tan, X. Chia, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 3169–3177.
- [34] Y.C. Lin, T. Björkman, H.P. Komsa, P.Y. Teng, C.H. Yeh, F.S. Huang, K.H. Lin, J. Jadczyk, Y.S. Huang, P.W. Chiu, A. V. Krasheninnikov, K. Suenaga, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–6.
- [35] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P.M. Ajayan, B.I. Yakobson, J.C. Idrobo, *Nano Lett.* 13 (2013) 2615–2622.
- [36] H. Qiu, T. Xu, Z. Wang, W. Ren, H. Nan, Z. Ni, Q. Chen, S. Yuan, F. Miao, F. Song, G. Long, Y. Shi, L. Sun, J. Wang, X. Wang, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–6.
- [37] H.P. Komsa, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, A. V. Krasheninnikov, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 88 (2013) 035301.
- [38] Y. Xu, Y. Li, X. Chen, C. Zhang, R. Zhang, P. Lu, *AIP Adv.* 6 (2016) 042125.
- [39] Z.T. Wu, W.W. Zhao, W.Y. Chen, J. Jiang, H.Y. Nan, X.T. Guo, Z. Liang, Y.M. Chen, Y.F. Chen, Z.H. Ni, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 21–24.
- [40] H.-P. Komsa, A. V. Krasheninnikov, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 1–17.
- [41] Z. Lin, B.R. Carvalho, E. Kahn, R. Lv, R. Rao, H. Terrones, M.A. Pimenta, M. Terrones, *2D Mater.* 3 (2016) 22002.
- [42] A.B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5577.
- [43] T.F. Jaramillo, K.P. Jørgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* 317 (2007) 100–102.
- [44] V. Alexiev, R. Prins, T. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5326–5336.
- [45] Y.H. Chang, C. Te Lin, T.Y. Chen, C.L. Hsu, Y.H. Lee, W. Zhang, K.H. Wei, L.J. Li, *Adv. Mater.* 25 (2013) 756–760.
- [46] H. Topsoe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Catal. Today* 107–8 (2005) 12–22.

- [47] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, *Nano Lett.* 13 (2013) 6222–7.
- [48] D.R. Cummins, U. Martinez, A. Sherehiy, R. Kappera, A. Martinez-Garcia, R.K. Schulze, J. Jasinski, J. Zhang, R.K. Gupta, J. Lou, M. Chhowalla, G. Sumanasekera, A.D. Mohite, M.K. Sunkara, G. Gupta, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1-10.
- [49] J. Shi, X. Wang, S. Zhang, L. Xiao, Y. Huan, Y. Gong, Z. Zhang, Y. Li, X. Zhou, M. Hong, Q. Fang, Q. Zhang, X. Liu, L. Gu, Z. Liu, Y. Zhang, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1-9.
- [50] Y. Feng, S. Gong, E. Du, X. Chen, R. Qi, K. Yu, Z. Zhu, (2018) 051103.
- [51] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) B864.
- [52] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.M. Lu, N. Koratkar, *ACS Nano* 10 (2016) 2628–2635.
- [53] W. Kautek, H. Gerischer, *Surf. Sci.* 119 (1982) 46–60.
- [54] R.R. Chianelli, A.F. Ruppert, S.K. Behal, B.H. Kear, A. Wold, R. Kershaw, *J. Catal.* 92 (1985) 56–63.
- [55] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H.E. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76–87.
- [56] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129-146.
- [57] B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jorgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309.
- [58] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [59] G. Kresse, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [60] P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, M. Otyepka, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 6372–6377.
- [61] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901–9904.
- [62] H. Jónsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, *Class. Quantum Dyn. Condens. Phase Simulations*, (1998) 385–404.
- [63] J.A. Obeng, G.L. Schrader, *Surf. Coatings Technol.* 68–69 (1994) 422–426.

- [64] K.C. Santosh, R.C. Longo, R.M. Wallace, K. Cho, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 135301.
- [65] W.F. Schneider, J. Li, K.C. Hass, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6972–6979.
- [66] I.N. Remediakis, E. Kaxiras, M. Chen, C.M. Friend, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 6046-6051.
- [67] T.Y. Ko, A. Jeong, W. Kim, J. Lee, Y. Kim, J.E. Lee, G.H. Ryu, K. Park, D. Kim, Z. Lee, M.H. Lee, C. Lee, S. Ryu, *2D Mater.* 4 (2016) 14003.
- [68] X.-L. Fan, Y. Yang, P. Xiao, W.-M. Lau, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 20545–20551.
- [69] R.C. Longo, R. Addou, K.C. Santosh, J.Y. Noh, C.M. Smyth, D. Barrera, C. Zhang, J.W.P. Hsu, R.M. Wallace, K. Cho, *2D Mater.* 4 (2017) 25050.
- [70] P.D. Fleischauer, J.R. Lince, *Tribol. Int.* 32 (1999) 627–636.
- [71] D.Y. Qiu, F.H. Da Jornada, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 216805.
- [72] P.K. Chow, E. Singh, B.C. Viana, J. Gao, J. Luo, J. Li, Z. Lin, A.L. Elías, Y. Shi, Z. Wang, M. Terrones, N. Koratkar, *ACS Nano* 9 (2015) 3023–3031.
- [73] P. Lazar, J. Martincová, M. Otyepka, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 13233–13239.