

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Bakalářská práce

Strukturní a elektronické vlastnosti slitin
dichalkogenidů vanadu

Autor práce:	Jakub Mainuš
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí bakalářské práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

Olomouc 2022

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Petra Lazara, Ph.D. Veškeré literární prameny a zdroje, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne.....

Podpis.....

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, Mgr. Petru Lazarovi, Ph.D., za jeho odborné vedení během vypracovávání bakalářské práce, za cenné rady a připomínky. Za věnovaný čas a také za vstřícný přístup a včasné jednání daných problémů.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Jakub Mainuš
Název práce:	Strukturní a elektronické vlastnosti slitin dichalkogenidů vanadu
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zaměřuje na kvantově mechanické výpočty vlastností ditelluridu, diselenidu a disulfidu vanadu a zejména jejich slitin. Úvodem se věnuje výpočtům mřížkových parametrů, exfoliačních energií a elektronických vlastností čistých fází. Dále se zabývá stabilitou a elektronickými vlastnostmi slitin VSeTe s různou koncentrací VSe₂. Závěrem pojednává o adsorpci vodíku na povrchu nejstabilnější slitiny a čistých forem VTe₂ a VSe₂ jako markeru jejich HER aktivity. Všechny výpočty byly prováděny pomocí teorie funkcionálu hustoty za pomoci výpočetního programu VASP.

Klíčová slova:	Dichalkogenidy přechodných kovů, HER, DFT, VS ₂ , VSe ₂ , VTe ₂ , VSeTe
Počet stran:	52
Jazyk:	Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Jakub Mainuš

Title: Structural and electronic properties of alloys of vanadium dichalcogenides

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

The year of presentation: 2022

Abstract:

This bachelor thesis is focused on the quantum mechanical calculations of atomic scale properties of vanadium ditelluride, diselenide, disulfide and their alloys. First, the lattice parameters, exfoliation energies and electronic properties of pure phases are calculated. Then, the thermodynamic stability and electronic properties of vanadium alloys with different concentrations of VSe_2 are modelled. Finally, the adsorption free energies of atomic hydrogen on the surface of the most stable alloy and pure phases of VTe_2 and VSe_2 are calculated as an estimate of the HER activity. All calculations were performed using the density functional theory within the computational program package VASP.

Keywords: Transition metal dichalcogenides, HER, DFT, VS_2 , VSe_2 , VTe_2 , $VSeTe$

Number of pages: 52

Language: Czech

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část	3
2.1	Dichalkogenidy přechodných kovů.....	3
2.2	Dichalkogenidy vanadu – VS ₂ , VSe ₂ a VTe ₂ , jejich vlastnosti a využití.....	5
2.3	Syntéza dichalkogenidů přechodných kovů.....	8
2.3.1	Přístupy top-down.....	8
2.3.2	Přístupy bottom-up	9
2.4	Kvantově chemické výpočty	11
2.4.1	Stacionární Schrödingerova rovnice	12
2.4.2	Hartree-Fockova metoda.....	13
2.4.3	Teorie funkcionálu hustoty	14
2.5	Výpočetní software	17
2.5.1	VASP	17
3	Praktická část	19
3.1	Cíl práce	19
3.2	Nastavení parametrů pro výpočty	19
3.3	Výpočet mřížkových parametrů VTe ₂ , VSe ₂ a VS ₂	20
3.4	Exfoliační energie	23
3.5	Formační energie.....	26
3.6	Hustota elektronových stavů	27
3.7	Pásová struktura	31
3.8	Adsorpční energie vodíku na povrchu	34
4	Závěr	38
5	Summary	40
6	Reference	42

1 Úvod

Velký zájem v oblasti vědy vzbuzují nanomateriály, jejichž unikátní vlastnosti je možné využít v mnoha oborech dnešního světa, od medicíny a kosmetiky až po elektroniku. Nanomateriály se vyznačují malou velikostí – látka se obvykle považuje za nanomateriál, jestli alespoň jeden z jejích rozměrů je menší než 100 nm. Tato hranice ovšem není ostrá. Materiál může mít rozměr např. 150 nm a přesto lze na něj nahlížet jako na nanomateriál. Je to dáno tím, že tento materiál nabývá vlastností typických pro nanosvět. Na základě toho, kolik rozměrů materiálu spadá pod tuto hodnotu, lze nanomateriály rozdělit podle dimenzionality na 0D (všechny rozměry jsou v nano měřítku), 1D (dva rozměry v nano měřítku) a 2D (pouze jeden rozměr v nano měřítku).

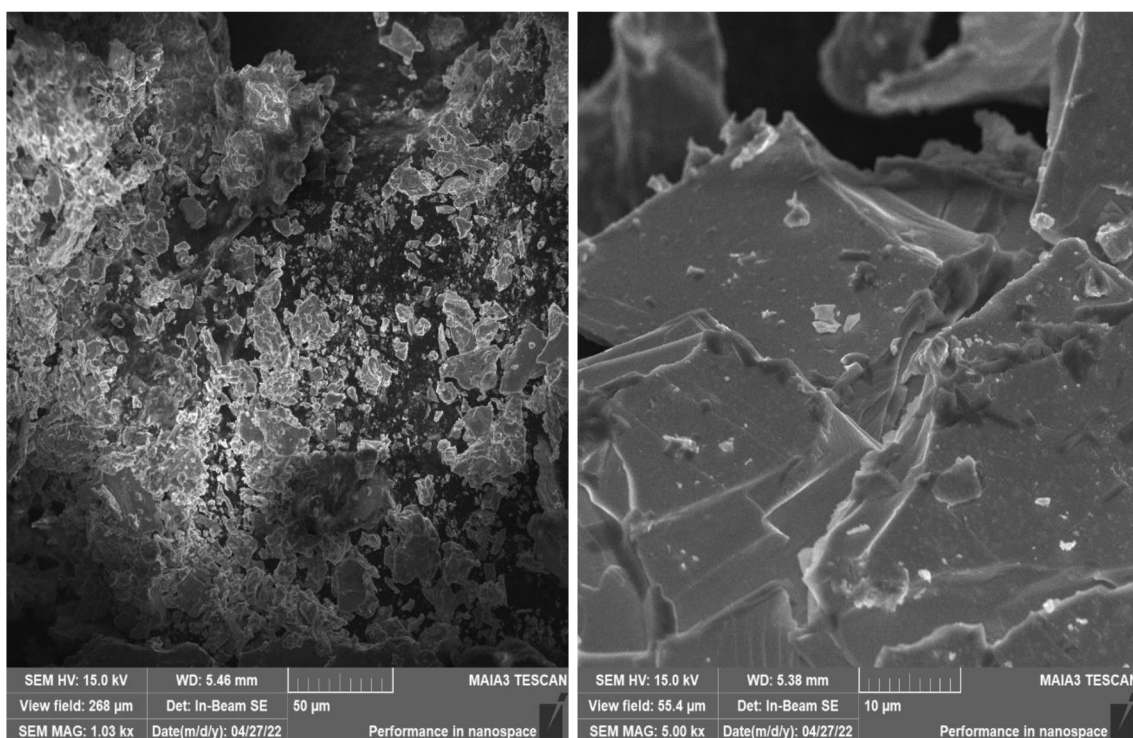
Objevem grafenu v roce 2004 započala snaha o přípravu dalších 2D nanomateriálů, jelikož nižší dimenzionalita slibovala přinést nové specifické vlastnosti a zajímavé využití. Dichalkogenidy přechodných kovů (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) spadají do této skupiny materiálů a jsou tématem této bakalářské práce. Jedná se o skupinu krystalických vrstevnatých látek, kde tloušťka vrstvy je dána třemi atomy. Tyto materiály vykazují strukturu sendvičového typu X-M-X. X bývá chalcogen (síra, selen nebo tellur) a M představuje atom přechodného kovu (4. – 10. skupina). Tato skupina tedy představuje velké množství nových potenciálních 2D materiálů. Stechiometrie těchto sloučenin je 1:2 a značí se jako MX_2 . Dichalkogenidy přechodných kovů vykazují polytypismus, pro stejné chemické složení materiálu se může vyskytovat několik strukturních uspořádání. Různé polytypy se liší také svými vlastnostmi.¹

TMDs představují skupinu materiálů se zajímavými vlastnostmi. Jejich elektronické vlastnosti lze využít např. k sestrojení tranzistorů, jelikož mnohé TMDs mají ve své pásové struktuře zakázaný pás.² Dále jsou tyto materiály vhodnými kandidáty pro elektrody do baterií s vysokou hustotou energie.³ Jejich uplatnění se také zkoumá v oblasti biomedicíny jako biosenzory nebo pro cílenou aplikaci léčiv.⁴ Velmi atraktivní je využití těchto materiálů k elektrokatalýze, především ke katalýze vodíku (hydrogen

evolution reaction, HER).⁵ O širším využití těchto materiálů se pojednává v další části této práce.

Vanadové dichalkogenidy jsou zajímavé především tím, že vykazují katalytickou aktivitu k HER. Tato aktivita se mění při přechodu z bulkového materiálu na jednotlivé vrstvy. Elektronické vlastnosti jsou také velmi zajímavé. Dichalkogenidy vanadu, v závislosti na jejich struktuře a množství vrstev, mohou být kovového charakteru, polokovy, polovodiče nebo dokonce izolátory. Pokrývají tedy široké spektrum využití na základě použitého typu a struktury.

Tato práce se zabývá výpočty mřížkových parametrů a výpočty vazebných a interakčních energií metodou teorie funkcionálu hustoty (Density functional theory, DFT) pro 1T polytyp VSe_2 , VTe_2 a VS_2 pomocí programu VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Dále také přípravou struktur modelujících slitiny VSe_2 a VTe_2 pro různé koncentrace chalkogenových atomů, jejich optimalizací a výpočtem velikosti zakázaného pásu. Byly provedeny výpočty adsorpční energie atomu vodíku na povrchu slitin dichalkogenidů pro různá pokrytí vodíkem.



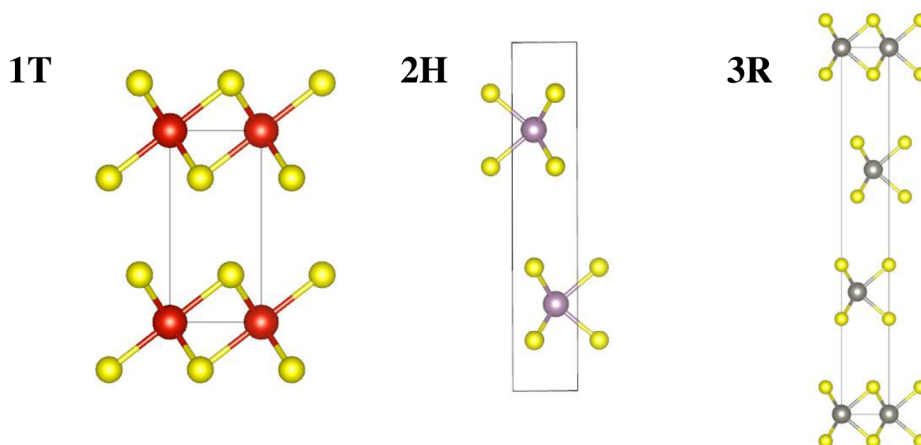
Obrázek 1: SEM snímky slitiny $VSeTe$ s 50 % obsahem VSe_2 syntetizované skupinou prof. Sofera.

2 Teoretická část

2.1 Dichalkogenidy přechodných kovů

Dichalkogenidy přechodných kovů jsou vrstevnaté materiály, kde atomy uvnitř jednotlivých vrstev jsou vázány pomocí silných kovalentních vazeb. Vazby mezi vrstvami jsou slabé van der Waalsovy síly, z tohoto důvodu lze tyto materiály exfoliovat až na jednotlivé vrstvy a získávat tak materiály se zajímavými vlastnostmi.^{1,6} Typická hodnota šířky jedné vrstvy je 3 Å.⁷ Dichalkogenidy přechodných kovů představují možnou náhradu grafenu v elektronických zařízeních. Grafen je limitován absencí zakázaného pásu. Možností, jak zvýšit šíři zakázaného pásu je tzv. dopování.⁸ Na rozdíl od grafenu, kde elektronické vlastnosti jsou založeny na hybridizaci s a p orbitalů, u TMDs závisí elektronová struktura na zaplňování d orbitalů přechodného kovu. Oxidační stav atomu přechodného kovu je +4 a u chalkogenu -2, tudíž počet elektronů v d orbitalech se pohybuje od 0 po 6. Zaplnění elektronů v d orbitalech určuje, zda se jedná o vodič, polovodič nebo dokonce o supravodící materiál.¹

Jak už bylo zmíněno výše, TMDs vykazují polytypismus, pro popis jedné vrstvy těchto materiálů jsou používána označení 1T a 2H (respektive 1H pro jednu vrstvu). Fáze 2H se vyznačuje trigonálním prizmatickým uspořádáním atomu přechodného kovu, hexagonální symetrií a obsahuje v elementární buňce dvě vrstvy (v případě 1H jednu). Uspořádání vrstev je typu AbA, kde A označuje atom chalkogenu a b atom přechodného kovu. Typ 1T vykazuje oktaedrální uspořádání atomu přechodného kovu, trigonální symetrii a v elementární buňce obsahuje jednu vrstvu. Uspořádání je typu AbC. Většinou je jeden z těchto polytypů termodynamicky stabilní. Pokud se jedná o skládání jednotlivých vrstev na sebe, existují u typu 1H dvě různé uspořádání, tím prvním je AbA BaB s hexagonální symetrií nebo existuje rhombohedrální symetrie se sekvencí AbA CaC BcB. V případě skládání vrstev fáze 1T se jedná o sekvenci AbC AbC.¹



Obrázek 2: Na obrázku jsou zobrazeny jednotlivé polytypy vyskytující se u dichalkogenidů přechodných kovů.

Možným typem je také distorzní struktura, ta se značí $1T'$, při které dochází ke změně vzdálenosti mezi vazbou kov-kov a tím dochází k ovlivnění elektronické struktury. Např. ReS_2 by měl být vodič, ale z důvodu distorze vrstev se vytváří zakázaný pás v pásové struktuře a jedná se tedy o polovodič.^{1,9} Dále monovrstvy dichalkogenidů přechodných kovů mohou být natahovány nebo deformovány vlivem napětí. Pomocí DFT výpočtů bylo předpovězeno využití smykového nebo tahového napětí k řízení vlastností.¹⁰ Pomocí natahování TMDs lze např. přecházet z přímého polovodiče na nepřímý.¹¹ Působení určitého napětí vyvolává změny ve vlastnostech materiálů a lze tak vylepšovat katalytickou aktivitu těchto materiálů.^{12,13}

V této skupině nanomateriálů lze také tvořit různé slitiny, a to buď změnou atomů přechodného kovu nebo chalkogenových atomů. Taková slitina poté vykazuje odlišné vlastnosti než „čisté“ TMDs a je tedy možné tuto skupinu látek ještě rozšířit.¹ Např. dopováním MoS_2 atomy Se, ($\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$), lze modifikovat šíři zakázaného pásu od 1,86 eV po 1,57 eV, účinnost tohoto dopování roste s teplotou, což umožňuje přizpůsobit velikost zakázaného pásu.¹⁴ Příprava slitin ze smíšených kovů je v tomto případě obtížná, z důvodu vysokého bodu tání oxidů kovů (typické zdroje přechodných kovů). Na základě relativně velkého rozdílu mezi body tání prekurzorů lze připravit TMD krystaly s různými atomy přechodných kovů.¹

Jelikož jsou TMDs krystalické materiály, pozorují se zde tzv. poruchy krystalické mřížky. Vliv těchto poruch byl studován jak teoreticky pomocí DFT výpočtů, tak experimentálně. Hlavními poruchami jsou tzv. atomové vakance (neobsazený bod mřížky).^{1,15,16} Pomocí techniky STEM (skenovací transmisní elektronový mikroskop) byly pozorovány vakance atomů přechodných kovů i chalkogenů.¹⁶ Tyto vakance způsobují velké změny v elektronové struktuře. Pomocí těchto atomových vakancí lze vyvolat dopování typu N nebo P.¹

2.2 Dichalkogenidy vanadu – VS₂, VSe₂ a VTe₂, jejich vlastnosti a využití

Dichalkogenidy vanadu patří mezi dichalkogenidy 5. skupiny a jejich struktura je tvořena vrstvami, které se skládají z jednoho atomu vanadu mezi dvěma atomy chalkogenu (S, Se nebo Te). Důležitým parametrem pro popis těchto materiálů jsou mřížkové parametry, Wasey *et al.* publikovali mřížkové parametry pro 1T a 2H struktury VX₂. Jelikož se tato práce zabývá strukturou typu 1T, postačí zmínit parametry pouze pro tento typ. Mřížkový parametr závisí na atomovém čísle chalkogenu, což demonstrují následující hodnoty: $a = 3,17; 3,32$ a $3,58$ Å pro VS₂, VSe₂ a VTe₂.¹⁷ Monovrstvy VS₂, VSe₂ a VTe₂ vykazují feromagnetické vlastnosti, pro které je důležitým parametrem Curieho teplota (nad touto teplotou dochází u materiálu ke ztrátě feromagnetismu a přechodu na paramagnetismus), rostoucí podle trendu VS₂ < VSe₂ < VTe₂. Např. Hui Pan ve své práci publikoval hodnoty Curieho teplot pro 1H monovrstvy dichalkogenidů vanadu, které činily 309, 541 a 618 K pro VS₂, VSe₂ a VTe₂, z čehož plyne, že by se tyto materiály mohly využívat ve spintronice při vyšších teplotách.¹⁸ Pro popis magnetismu je důležitým parametrem magnetický moment, jehož hodnoty se podařilo vypočítat pomocí DFT metody: 0,48; 0,59 a 0,82 μB/atom pro VS₂, VSe₂ a VTe₂.¹⁷ Feromagnetismus lze výrazně ovlivnit hydrogenací VX₂, např. pokud je z jedné strany celý povrch pokryt atomy vodíku, dojde k přechodu z feromagnetických na nemagnetické nebo antiferomagnetické vlastnosti. Přesněji tedy VS₂ a VSe₂ se stanou nemagnetickými a VTe₂ antiferomagnetickým. Hydrogenace také ovlivňuje elektronové vlastnosti těchto sloučenin. Všechny tyto dichalkogenidy přechází vlivem pokrytí jejich povrchu vodíkem na polovodiče, VS₂ má ve své pásové struktuře nepřímý zakázaný pás, VSe₂ přímý a stejně tak i VTe₂.¹⁸

Z teoretických výsledků je dokázáno, že VS_2 a VSe_2 z energetického hlediska preferují strukturu typu H před typem T, zatímco VTe_2 energeticky upřednostňuje typ T.¹⁷ Tyto materiály také vykazují piezoelektrické vlastnosti. Jsou pozorovatelné u dichalkogenidů vanadu se strukturou typu H. Yang *et al.* ve své práci publikovali výsledky odpovídající piezoelektrickým efektům těchto materiálů, hodnoty d_{11} pro VS_2 a VSe_2 činily 2,34 a 2,97 pm/V. Tyto hodnoty jsou dokonce vyšší než např. d_{11} pro alfa křemen ($d_{11} = 2,27$ pm/V), což je typický 3D materiál využívaný pro jeho piezoelektrické vlastnosti.¹⁹ Z těchto výsledků vypočtených pomocí DFT metody lze předpokládat, že jsou tyto dichalkogenidy vhodnými 2D materiály aplikovatelné ve spintronice, jak už bylo zmíněno výše.

U dichalkogenidů přechodných kovů dochází ke spontánnímu narušení symetrie elektronové hustoty a tím se narušuje jejich konvenční symetrie tvorbou vln hustoty náboje (CDW, charge density wave).²⁰ CDW představuje stav nastávající při teplotě nižší, než je tranzitní teplota T_c . Při této teplotě nestabilita elektronových stavů blízkých Fermiho energii E_F vede k modulaci elektronického náboje a krystalové mřížky.²¹ Zjistilo se, že tranzitní stav VS_2 odpovídá teplotě 305 K a pro VSe_2 je to 107 K v případě bulkového materiálu. Kdežto pro ultra tenkou nanovrstvu VSe_2 nastává přechod při teplotě 135 K a pro nanovrstvu VS_2 odpovídá teplotě 150 K.^{22,23} Tomuto jevu je věnována velká pozornost, jelikož se jedná o platformu sloužící k interpretaci supravodivosti a systémů se silně korelovanými elektrony. Dichalkogenidy přechodných kovů vykazující CDW jsou především ve formě $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$ a $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ nebo Te , tzn. spadají zde dichalkogenidy vanadu, o kterých pojednává tato práce.²⁴ Přechod z polovodivého stavu na vodivý je u TMDs dán právě přítomností CDW efektů a s tím je spojena možnost vylepšení vlastností dichalkogenidů přechodných kovů uplatňujících se např. v katalýze, elektronických zařízeních atd.²⁵

Dichalkogenidy vanadu díky svým unikátním vlastnostem by mohly najít uplatnění v celé řadě potřebných zařízení. Zajímavou aplikací je využití těchto materiálů k sestavení senzorů, jelikož svými vlastnostmi splňují požadavky pro efektivní a vysoce účinné senzory.²⁶ Těmito vlastnostmi je např. velká specifická plocha povrchu těchto materiálů, dobrá kompatibilita se zařízením a také možnost vytvoření 3D struktury z jednotlivých

2D vrstev. Tyto senzory mohou být použity pro monitorování tělesných parametrů, jako je např. teplota a tep. Dichalkogenidy jsou k tomuto účelu vhodné díky své mechanické flexibilitě a možnému řízení elektronických vlastností.^{27,28}

Další využití dichalkogenidů vanadu je dáno jejich neobvyklými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, a to k vytvoření zařízení ke skladování energie, jako jsou baterie nebo superkapacitory.^{29,30} Superkapacitory se v posledních letech ukazují jako vysoce účinné zařízení pro skladování energie, především kvůli jejich vysoké udržitelnosti a šetrnosti k životnímu prostředí.²⁸ Ve spojení VSe₂ s grafenem bylo dosaženo lepších výsledků s porovnáním samostatných „čistých“ dichalkogenidů vanadu.³¹ Také se pomocí DFT výpočtů zjistilo, že VX₂ jsou vhodnými kandidáty k využití jako anody pro baterie. Ukázalo se např., že VS₂ anoda má vyšší elektrochemický výkon v případě sodíkové iontové baterie v porovnání s lithiovou iontovou baterií.^{28,32}

Mnoho nanostruktur vykazuje velkou specifickou plochu povrchu, čehož se využívá především v katalýze. Stejně tak i TMDs jsou materiály, které mají vysoký poměr povrch/objem a využívají se v katalytických reakcích. Klasické katalyzátory jsou založeny na ušlechtilých kovech (Pt, Pd, Rh). Tyto kovy jsou ovšem velmi drahé, a proto se hledají dostupnější sloučeniny k jejich nahrazení, pomocí kterých by bylo možné dosahovat podobných katalytických účinků jako u ušlechtilých kovů. Nahrazení kovů využívaných ke katalýze je důležité kvůli jejich omezenému množství, s čímž je spojena jejich vysoká pořizovací cena. Reakce vývoje vodíku je nejčastěji katalyzována právě pomocí platiny. Nicméně se zjistilo, že MoS₂ vykazuje podobně nízkou Gibbsovou volnou energii adsorpce vodíku (pro MoS₂ $\Delta G = 0,08$ eV a pro platinu $\Delta G = 0,09$ eV) a lze jej uvažovat jako možnou náhradu platiny v HER katalýze.³³ Využití 2D dichalkogenidů jako elektrokatalyzátorů je spojeno s jejich vysokou vodivostí, aktivitou a dlouhodobou stabilitou. Tyto vlastnosti mohou být ještě vylepšeny následujícími procesy: 1. Zlepšení vodivosti dopováním, vytvořením slitin nebo různými modifikacemi, např. vodivými uhlíkovými materiály. 2. Zvýšení hustoty katalyticky aktivních hran vytvořením defektů, vakancí nebo různých poruch v materiálu (platí jen pro některé typy TMDs, např. pro MoS₂). 3. Rozšíření vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami vedoucí k jiným elektronickým vlastnostem.²⁸ Podobně jako MoS₂, i materiály

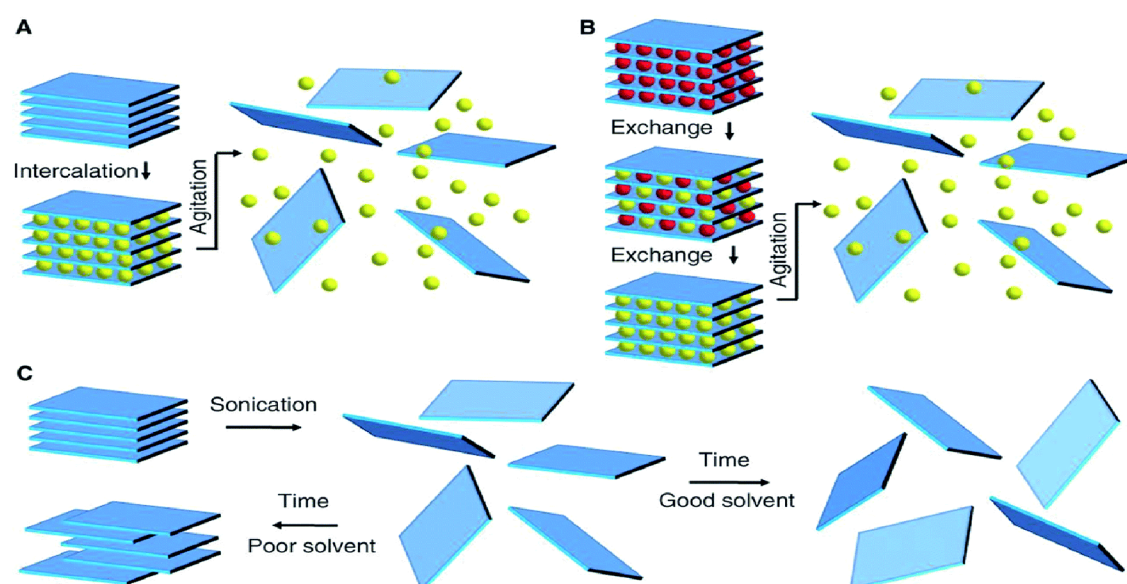
založené na VX_2 by mohly najít uplatnění jako katalyzátory pro reakci vývoje vodíku.^{28,34} Z dichalkogenidů vanadu vykazuje nejvyšší katalytickou aktivitu HER VTe_2 .³⁵

2.3 Syntéza dichalkogenidů přechodných kovů

2.3.1 Přístupy top-down

Metody využívající tento přístup vycházejí z bulkového materiálu a z něj se poté připravuje materiál menších rozměrů.³⁶ Lze připravit vysoce kvalitní monovrstvy, ale je obtížné dosáhnout přesné tloušťky dané vrstvy. Existují dva způsoby spadající do top-down přístupu, jedná se o mechanickou exfoliaci skrze lepicí pásku nebo pomocí kapalných exfoliačních metod.³⁷

Většina TMDs jsou dostupné ve své bulkové formě, tím pádem se mohou připravit jednotlivé vrstvy exfoliací pomocí technik využívajících lepicí pásku, podobně jako je tomu u přípravy grafenu z grafitu.³⁸ Tato metoda je ovšem velice špatně reprodukovatelná a pomalá, proto se více využívá exfoliace pomocí vhodného rozpouštědla.^{38,39} Vhodným řešením je použití sloučenin obsahujících lithium, jenž se naváže mezi jednotlivé vrstvy bulkového TMD a následnou reakcí ve vodném prostředí dojde k oddělení jednotlivých vrstev od sebe. Největší nevýhodou exfoliace v kapalném prostředí je omezení pouze na vrstvy malých velikostí, pokud je tedy pro požadovanou aplikaci potřeba vrstev o větší ploše, je nutné využít některou z technik přístupu bottom-up.³⁹



Obrázek 3: Schéma principu exfoliace v kapalném prostředí, převzato z [39]. (A) Iontová interkalace. (B) Iontová výměna. (C) Exfoliace pomocí ultrazvuku

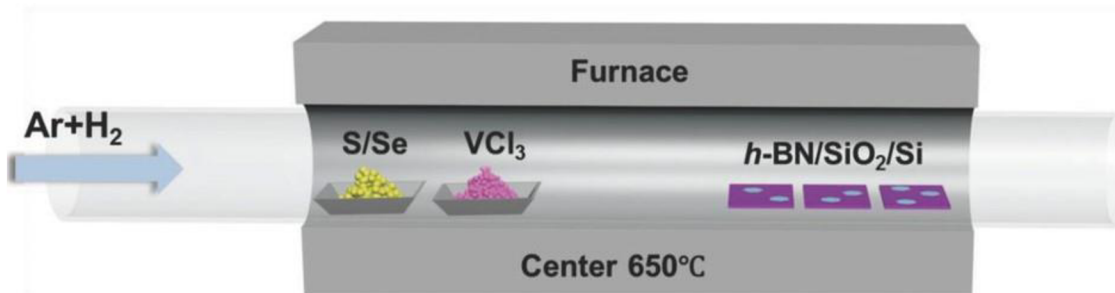
2.3.2 Přístupy bottom-up

Jedná se o metody vycházející ze základních jednotek (atomy, molekuly), z nichž se postupně vytváří požadovaná struktura. Tyto techniky umožňují připravit TMDs a celkově 2D materiály o požadovaném počtu vrstev. Lze připravit velice kvalitní vrstvy a je možné nanášet tyto vrstvy na substráty o velké ploše. Bottom-up přístup je výhodný z ekonomického hlediska - jelikož se vychází ze základních jednotek, nespotřebuje se tolik materiálu a nemusí vznikat žádný odpad.^{38,39}

2.3.2.1 Technika CVD

Metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD, Chemical Vapor Deposition) se řadí mezi metody pomocí nichž jsme schopni připravit struktury o dané tloušťce vykazující vysokou kvalitu.⁴⁰ Tímto přístupem lze kontrolovatelně řídit počet získaných vrstev materiálu, orientaci, morfologii, dopovat vrstvy pomocí různých prvků nebo dosáhnout různé koncentrace vakancí ve struktuře. Tato metoda se realizuje pomocí nosného plynu, který nanáší těkavé reaktanty na povrch substrátu. Substrát se udržuje na požadované teplotě a vedlejší produkty vznikající při reakci jsou odnášeny pryč pomocí nosného plynu. Existuje celá řada CVD přístupů lišících se v tepelném zdroji (plazma, elektrický výboj, elektrická pec) nebo použitím odlišného tlaku (vysoké vakuum, atmosférický tlak, za nízkého tlaku).^{26,38,41}

Specificky pro přípravu dichalkogenidů vanadu se využívají dva typy prekurzorů vanadu, a to VCl_3 a V_2O_5 . Dále se využívají práškové prekurzory S, Se a Te. Prekurzory vanadu a chalkogenu se udržují odděleně v jiných vyhřívacích zónách. Teplota, na níž se udržuje substrát a prekurzor vanadu se pohybuje v rozmezí 500–650 °C, zatímco prekurzor chalkogenu je udržován při teplotě nižší. Jako běžný nosný plyn se využívá Ar nebo směs Ar a H_2 .^{26,42} Pokud se syntéza provádí v trubkové peci, označuje se tato metoda jako CVT (Chemical vapor transport) a využívá se zde pevná látka, která se odpařuje v přítomnosti reakčního plynu, nejčastěji je to I_2 nebo VCl_3 . V případě využití chlóru se získávají VX_2 v podobě velkých monokrystalů.⁴³



Obrázek 4: Aparatura metody CVD pro přípravu VS_2 a VSe_2 . Převzato z [26].

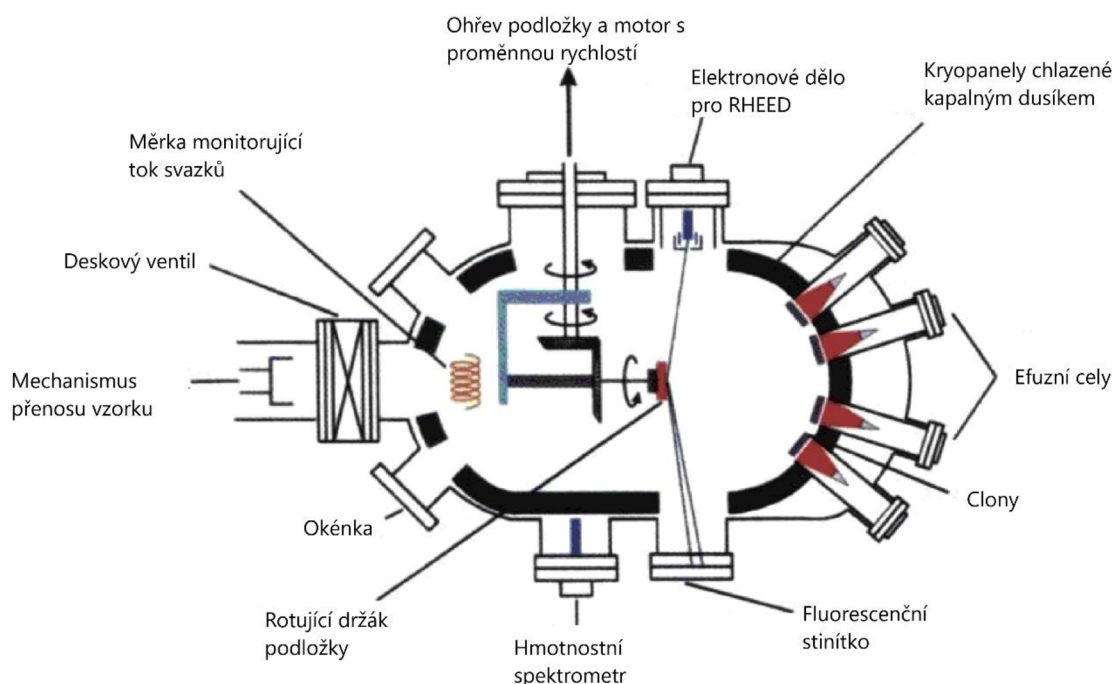
2.3.2.2 Technika ALD

Metoda depozice atomárních vrstev (ALD, Atomic Layer Deposition) je speciálním typem CVD techniky využívající se k přípravě epitaxních vrstev. Jedná se o metodu využívající oddělené dodávání prekurzorů v růstové komoře. Principem této metody je zavedení prekurzoru číslo 1 do komory, jenž se zachytí na substrátu (destičce), následuje čištění pomocí inertního plynu, jenž odnáší pryč vzniklé vedlejší produkty a přebytek prekurzoru 1. Následuje zavádění prekurzoru číslo 2, jenž se naváže na vrstvu vzniklou navázáním prekurzoru číslo 1. Opět se provede čištění pomocí inertního plynu. Výhodou tohoto přístupu přípravy je získání právě jedné monovrstvy. Toho se dosahuje pomocí samovolného zastavení procesu v momentě, kdy dojde k navázání daného prekurzoru na povrch substrátu a už nezbývají žádná volná místa k navázání. Opakováním jednotlivých cyklů nanášení vrstev pomocí prekurzorů se pomocí metody ALD dá připravit přesný počet nanesených vrstev.^{38,39} I když je tato metoda velmi výhodná pro přípravu TMDs a dalších vrstevnatých materiálů, tak je prozatím málo využívána, jelikož vhodné prekurzory pro přípravu je obtížné nalézt.⁴⁴

2.3.2.3 Epitaxe z molekulárních svazků

Epitaxe z molekulárních svazků (MBE, Molecular Beam Epitaxy) je technika využívaná pro epitaxní růst (tj. lze vytvořit vrstvy o přesně definované tloušťce a složení) na vyhřívaném krystalickém substrátu, který je zprostředkován interakcí s molekulárními nebo atomárními paprsky.^{28,38} Metoda MBE se řadí mezi velmi přesné techniky.³⁸ Epitaxe z molekulárních svazků se provádí v komoře za ultra vysokého vakua. Často je tato metoda v kombinaci s různými charakterizačními metodami jako je např. STM nebo rentgenová fotoelektronová spektroskopie, pomocí kterých lze sledovat vlastnosti tvořící

se vrstvy.⁴⁵ Jednotlivé materiály, ze kterých se tvoří dané vrstvy jsou umístěny v efúzních celách, které jsou zobrazeny na obrázku 5. Tyto cely obsahují zdroj tepla způsobující odpařování materiálu na jednotlivé atomy putující (díky efúznímu pohybu) na povrch substrátu. Bonilla *et al.* dokázali syntetizovat vysoce kvalitní VSe₂ v podobě jedné vrstvy až po struktury obsahující 10 vrstev pomocí metody MBE, kdy jako substráty využili vysoce orientovaný pyrolytický grafit (HOPG, highly oriented pyrolytic graphite) a MoS₂.⁴⁶ Duvjir *et al.* využili pro svou syntézu monovrstvy VSe₂ dvojvrstvý grafen nanesen na SiC jako substrát. Podařilo se jim optimalizovat přípravu tak, aby dosáhli tempa růstu jedna monovrstva za 5 minut. Celý proces tvoření vrstev monitorovali pomocí difrakce elektronů s vysokou energií na odraz (RHEED, reflection high energy electron diffraction).⁴⁷



Obrázek 5: Aparatura MBE, jsou zde uvedeny popisky jednotlivých součástí celého zařízení. Převzato a upraveno z [48].

2.4 Kvantově chemické výpočty

Praktický výzkum je často složitý, zdlouhavý a finančně náročný. Kvantově chemické výpočty představují zajímavou alternativu experimentálního výzkumu, která je v mnohých případech levnější a rychlejší. Navíc lze pomocí výpočtů stanovit mnohé

vlastnosti, které nelze (nebo lze jen velmi obtížně) stanovit experimentálně, například pásová struktura elektronů v pevných látkách. Tyto výpočty vycházejí z teorie kvantové mechaniky a jsou založeny na přímém řešení Schrödingerovy rovnice. Její řešení nám dává celkovou energii systému, ze které lze zjistit různé vlastnosti daného systému na atomární úrovni.

2.4.1 Stacionární Schrödingerova rovnice

Stacionární Schrödingerova rovnice je využívána v kvantové chemii nejčastěji, jelikož zde většinou neřešíme časově závislé problémy. Tato rovnice byla publikována v roce 1926 Erwinem Schrödingerem a obvykle se uvádí ve tvaru

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (1)$$

kde \hat{H} je Hamiltonův operátor, také nazývaný hamiltonián a je to operátor celkové energie daný součtem kinetických a potenciálních energií elektronů a jader, Ψ značí vlnovou funkci a E značí vlastní hodnoty energie.

Přesné (analytické) řešení Schrödingerovy rovnice lze najít pouze pro nejjednodušší případy jako je lineární harmonický oscilátor, částice v potenciálové jámě anebo atom vodíku. Pro složitější systémy je nutné zavést aproximace a řešit tuto rovnici numericky.

Pro mnoha částicový systém složený z M jader a N elektronů je hamiltonián dán vztahem

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}, \quad (2)$$

kde \hat{T}_N je kinetická energie jader, \hat{T}_e je kinetická energie elektronů, \hat{V}_{NN} je Coulombovská interakce mezi jádry, \hat{V}_{ee} je repulze mezi elektrony a \hat{V}_{Ne} přitažlivá interakce mezi jádry a elektrony.

Na základě skutečnosti, že jádra atomů jsou mnohokrát těžší než elektrony (proton je 1836x těžší než elektron) a pohyb jader je vůči elektronům pomalý, lze separovat pohyb elektronů a jader a zjednodušit hamiltonián. Tato aproximace se nazývá Born-Oppenheimerova a tvar hamiltoniánu tedy bude

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}. \quad (3)$$

Další aproximací je jednoelektronová aproximace, při které se zanedbává elektron-elektronová interakce. Uvažuje se pouze interakce elektronu s efektivním

zprůměrovaným polem ostatních elektronů v systému a výpočet je tedy jednoznačně jednodušší. Na této aproximaci je založena jedna z prvních metod kvantově chemických výpočtů a to Hartree-Fockova metoda.

2.4.2 Hartree-Fockova metoda

Tato metoda využívá jednoelektronové vlnové funkce. U mnohačasticového kvantově-mechanického systému je nutné, aby byla dodržena antisymetrie vlnové funkce (při záměně souřadnic dvou elektronů dochází ke změně znaménka vlnové funkce). Z tohoto důvodu se vlnová funkce zapisuje ve tvaru tzv. Slaterova determinantu.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_1(r_2) & \dots & \chi_1(r_N) \\ \chi_2(r_1) & \chi_2(r_2) & \dots & \chi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(r_1) & \chi_N(r_2) & \dots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (4)$$

kde N je počet elektronů a χ je spin-orbital.

Hartree-Fockova metoda je založena na řešení Hartree-Fockovy rovnice

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad (5)$$

kde \hat{f}_i je Fockův operátor a ε_i je Lagrangeův multiplikátor.

Jednoelektronový Fockův operátor pro každý elektron i je daný rovnicí

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i), \quad (6)$$

kde první člen vyjadřuje kinetickou energii elektronů, druhý interakci mezi elektrony a jádru a poslední člen je tzv. Hartree-Fockův potenciál.

Hartree-Fockova rovnice se řeší SCF metodou (Self-consistent field). Jedná se o iterativní postup, kdy se nejprve použijí odhadnuté spin-orbitaly k sestavení Fockova operátoru a ten je poté využit pro nalezení nového tvaru spin-orbitalů. Tento proces se stále opakuje do doby, kdy se dvě následná řešení liší pouze o zanedbatelnou hodnotu.

Hartree-Fockova metoda neuvažuje explicitně elektron-elektronovou interakci, počítá se pouze s průměrnou elektronovou repulzí. Tudiž se jedná o poměrně hrubou aproximaci.

Energie získaná řešením Hartree-Fockovy rovnice je vždy vyšší než skutečná. Rozdíl mezi těmito dvěma energiemi se nazývá korelační energie.⁴⁹

2.4.3 Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (Density functional theory, DFT) je ve výpočetních metodách založených na kvantové mechanice velice využívanou metodou. V porovnání s metodou HF je DFT přesnější a zároveň méně výpočetně náročná.

2.4.3.1 Elektronová hustota

Vlnová funkce je veličina, jenž nelze přímo experimentálně naměřit. Slouží k popisu kvantového stavu daného izolovaného systému. Vlnová funkce může nabývat kladných i záporných hodnot. Vlnová funkce je komplexní veličina a řešení Schrödingerovy rovnice na základě této funkce je pro systémy s větším počtem atomů velmi složité. Druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce je reálné číslo, které udává hustotu pravděpodobnosti výskytu částice, zkráceně elektronovou hustotu. Integrace elektronové hustoty v celém prostoru dává za výsledek celkový počet elektronů podle rovnice

$$N = \int \rho(r) dr. \quad (7)$$

Elektronová hustota je nezáporná, pozorovatelná a zároveň měřitelná veličina. Pozice atomových jader r_A odpovídá lokálnímu maximu elektronové hustoty a tato maxima jsou také vrcholy. Dále je v elektronové hustotě obsažena také informace o atomovém čísle jádra, jelikož pro každé jádro A lokalizované v maximu elektronové hustoty r_A platí

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \bar{\rho}(r_A), \quad (8)$$

kde Z je atomové číslo jádra A, r_A je poloměr od A a $\bar{\rho}$ je průměrná elektronová hustota.

2.4.3.2 Hohenberg-Kohnovy teorémy

V roce 1964 byla publikována práce pány Kohnem a Hohenbergem, ve které byly popsány dva teorémy, na kterých se zakládá metoda DFT. První Hohenberg-Kohnův teorém říká, že základní stav libovolného mnohaelektronového systému je jednoznačný funkcionál elektronové hustoty. Z prvního teorému tedy plyne, že systém lze plně popsat pomocí elektronové hustoty (energie je funkcionálem elektronové hustoty). Ve druhém teorému bylo dokázáno, že se energie takového systému řídí variačním principem. Ten

říká, že energie základního stavu (tedy nejnižší energie daného systému) se získá, pokud funkcionál hustoty působí právě na elektronovou hustotu základního stavu. Pokud se tedy použije zkoušená elektronová hustota, tak musí dát energii vyšší nebo rovnou energii základního stavu.^{49,50}

2.4.3.3 Kohn-Shamův přístup

Hohenberg-Kohnovy teorémy daly DFT metodě solidní základ, ale neukázaly, jak pomocí elektronové hustoty obejít nutnost řešení Schrödingerovy rovnice a vypočítat energii systému. Takový postup byl v roce 1965 publikován Kohnem a Shamem.

Obtížnost řešení Schrödingerovy rovnice spočívá zejména v elektron-elektronové interakci. Proto přišli Kohn a Sham s nápadem na použití neinteragujícího systému elektronů. Jejich přístup vychází z fiktivního systému neinteragujících elektronů, u kterého je elektronová hustota základního stavu stejná jako hustota reálného systému, kde elektrony mezi sebou interagují. energii vyjádřili jako funkcionál hustoty

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{Ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)], \quad (9)$$

kde na pravé straně rovnice je kinetická energie neinteragujících elektronů, elektron-jaderná interakce, klasická elektron-elektronová repulze, korekce ke kinetické energii a všechny neklasické korekce přispívající k elektron-elektronové repulzi. Při vyjádření rovnice 9 pomocí orbitalů se poslední dva členy slučují do jednoho známého jako výměnně-korelační energie E_{xc} . Z těchto úvah vyplynul vztah pro nalezení orbitalů minimalizujících funkcionál energie, známý jako Kohn-Shamova rovnice

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad (10)$$

kde Kohn-Shamův (KS) jednoelektronový operátor je definován jako

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^N \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc} \quad (11)$$

a

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (12)$$

V_{xc} je výměnně-korelační potenciál, pro který je očekávaná hodnota Slaterova determinantu E_{xc} .

Stejně jako u HF metody se Kohn-Shamova rovnice řeší iterativně, tedy SCF metodou. Teorie funkcionálu hustoty je metoda v principu exaktní. Vše, co je potřeba znát, je tvar E_{xc} jako funkce hustoty. Přesná forma E_{xc} je ale neznámá a je pro něj potřeba zavést aproximace.^{49,51}

2.4.3.4 Aproximace lokální hustoty

Aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation, LDA) vychází z modelu homogenního elektronového plynu. Výměnně-korelační funkcionál získaný touto aproximací závisí pouze na elektronové hustotě v daném bodu prostoru. Pro výměnný-korelační funkcionál v LDA aproximaci platí vztah

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr, \quad (13)$$

kde ε_{XC} je výměnně-korelační energie homogenního elektronového plynu o hustotě ρ . Tato energie se běžně separuje na jednotlivé složky: člen korelační energie a člen pro výměnnou energii

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)], \quad (14)$$

člen $\varepsilon_X[\rho(r)]$ lze pro elektronový plyn vypočítat zcela přesně pomocí rovnice

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}}. \quad (15)$$

Pro člen korelační energie nebylo nalezeno analytické řešení, ale využitím výpočetní metody Quantum Monte Carlo dokázali Ceperley a Alder vypočítat korelační energii pro elektronový plyn o různých hustotách s velkou přesností. V návaznosti na tuto práci později Vosko, Wilk a Nusair navrhli funkcionál hustoty označovaný jako VWN.

Lze očekávat, že tato LDA bude mít svá omezení, jelikož rozložení elektronové hustoty v reálných systémech bude výrazně odlišné od homogenního rozložení hustoty v elektronovém plynu. Z tohoto důvodu byly postupně objeveny další aproximace uvažující lokálně měnící se hustotu.⁴⁹

2.4.3.5 Aproximace zobecněného gradientu

Jednou z možností, jak vylepšit LDA je vztažení korelačního funkcionálu nejen na lokální hodnotu hustoty, ale na její první derivaci, tj. gradient hustoty. Tento funkcionál je popsán matematicky jako LDA funkcionál obsahující navíc další člen, gradient hustoty:

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(r)] = \varepsilon_{x/c}^{LSD}[\rho(r)] + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{3/4}(r)} \right]. \quad (16)$$

Zobecněná gradientní aproximace (Generalized Gradient Approximation, GGA) se stala nejpopulárnějším výměnně-korelačním potenciálem ve fyzice pevných látek. První velice populární GGA výměnný funkcionál, který vymyslel Becke, bývá zkráceně značen B a zahrnuje jeden empirický parametr.⁵² Dalším funkcionálem podobným Beckeho je Perdew-Wang.⁵³ Mezi funkcionály neobsahující žádné empirické parametry patří např. B86⁵⁴ a PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof functional).⁵⁵

2.5 Výpočetní software

2.5.1 VASP

Vienna Ab initio Simulation Package, zkráceně VASP je výpočetní software umožňující provádět kvantově mechanické výpočty a molekulovou dynamiku pomocí metody DFT. Jednoelektronové orbitály a nábojová hustota elektronů se popisují pomocí báze rovinných vln a interakce mezi elektrony a ionty využitím Vanderbiltových pseudopotenciálů nebo pomocí PAW (Projector Augmented Wave method).⁵⁶ Kromě LDA a GGA funkcionálů jsou dále zahrnuty také hybridní funkcionály, které kombinují využití metody DFT s HF.

Pro uskutečnění výpočtu je potřeba zadat programu výpočetní soubory, z nichž nejdůležitější jsou čtyři, POTCAR, POSCAR, INCAR a KPOINTS. Soubor POTCAR obsahuje pseudopotenciály popisující jednotlivé druhy atomů. Pokud se výpočty provádějí pro sloučeninu obsahující dva a více atomů, tak se nakombinují jednotlivé POTCARy do jednoho. Geometrie krystalové mřížky a atomové pozice jsou zadávány do souboru POSCAR. Souřadnice jednotlivých atomů mohou být uvedeny v kartézských souřadnicích anebo pomocí frakčních souřadnic. Souborem INCAR se určí, co se má pomocí VASPU počítat a jak. Pomocí tzv. tagů zde může být vypsáno mnoho parametrů

určujících výpočet. Většina z těchto parametrů má přednastavenou výchozí hodnotu, kterou lze měnit právě nastavením jednotlivých tagů. Soubor KPOINTS slouží ke specifikování tzv. k-bodů, které samplují Brillouinovu zónu při výpočtu. Čím vyšší je počet těchto k-bodů, tím je výsledek přesnější, ale také výpočetně i časově náročnější.

Po úspěšně provedeném výpočtu program vytvoří výsledné soubory, z nichž stojí za zmínění soubor OSZICAR, ve kterém jsou vypsané jednotlivé iterace SCF výpočtu a jim odpovídající energie. Dalším výstupním souborem je CONTCAR obsahující geometrii mřížky a pozici jednotlivých atomů po geometrické relaxaci, jedná se tedy o zpřesněné hodnoty, které se zadávají do POSCARu před výpočtem. Nejdůležitějším výstupním souborem je OUTCAR, ten obsahuje veškeré informace o provedeném výpočtu.

3 Praktická část

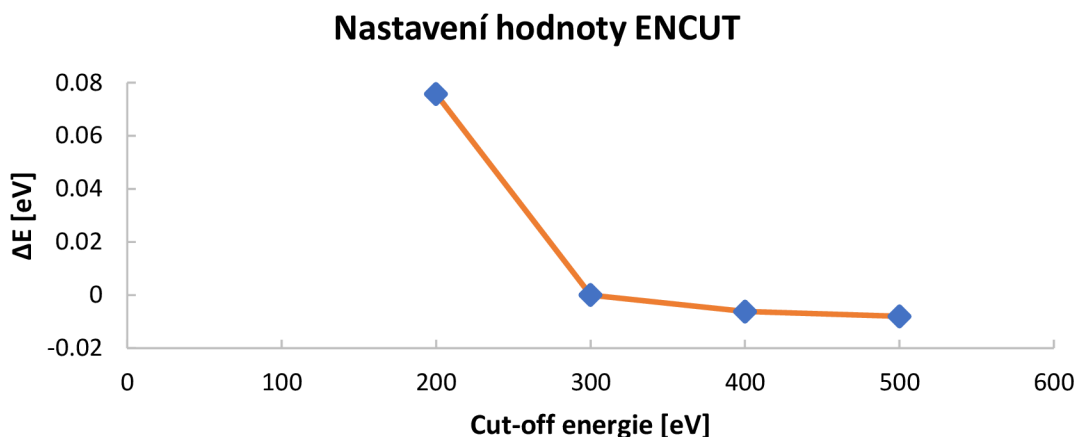
3.1 Cíl práce

V této práci jsem měl za cíl doplnit experimentálně zjištěné vlastnosti u nových slitin skládajících se z VTe_2 a VSe_2 , které se podařilo experimentálně připravit ve skupině prof. Sofera na VŠCHT v Praze. Především se jedná o elektronické vlastnosti v podobě pásových struktur a hustoty elektronových stavů, strukturní vlastnosti a formační energie. Posledním bodem této práce byly výpočty možného zlepšení HER aktivity u těchto slitin.

3.2 Nastavení parametrů pro výpočty

Výpočty jsem provedl pomocí výpočetního programu VASP, jenž je založen na teorii funkcionálu hustoty, jak je již zmíněno výše. K výpočtům jsem využíval funkcionál optB86b-vdW.

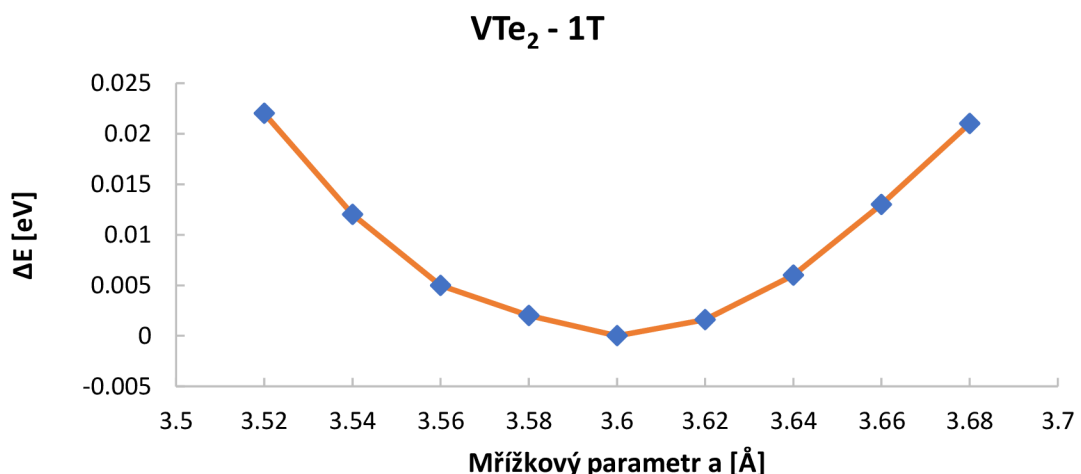
K jednotlivým výpočtům jsem nastavil $12 \times 12 \times 5$ k-bodů pro struktury elementární buňky VTe_2 , VSe_2 a VS_2 . Pro výpočty zahrnující slitiny jsem používal supercelu $2 \times 2 \times 1$, proto bylo možné využít zredukovaný počet k-bodů: $6 \times 6 \times 5$. Brillouinova zóna je poloviční, dochází tedy k ekvivalentnímu samplování reciprokého prostoru a dostáváme stejně dobré výsledky jako pro elementární celu. Dále jsem provedl test konvergence k nastavení hodnoty ENCUT, jenž pojednává o cut-off energii daného výpočtu. Z testování vyšlo, že vhodnou hodnotou je 300 eV (Obrázek 6). Tato hodnota poskytuje dostačující přesnost výsledků a zároveň výpočet není příliš náročný.

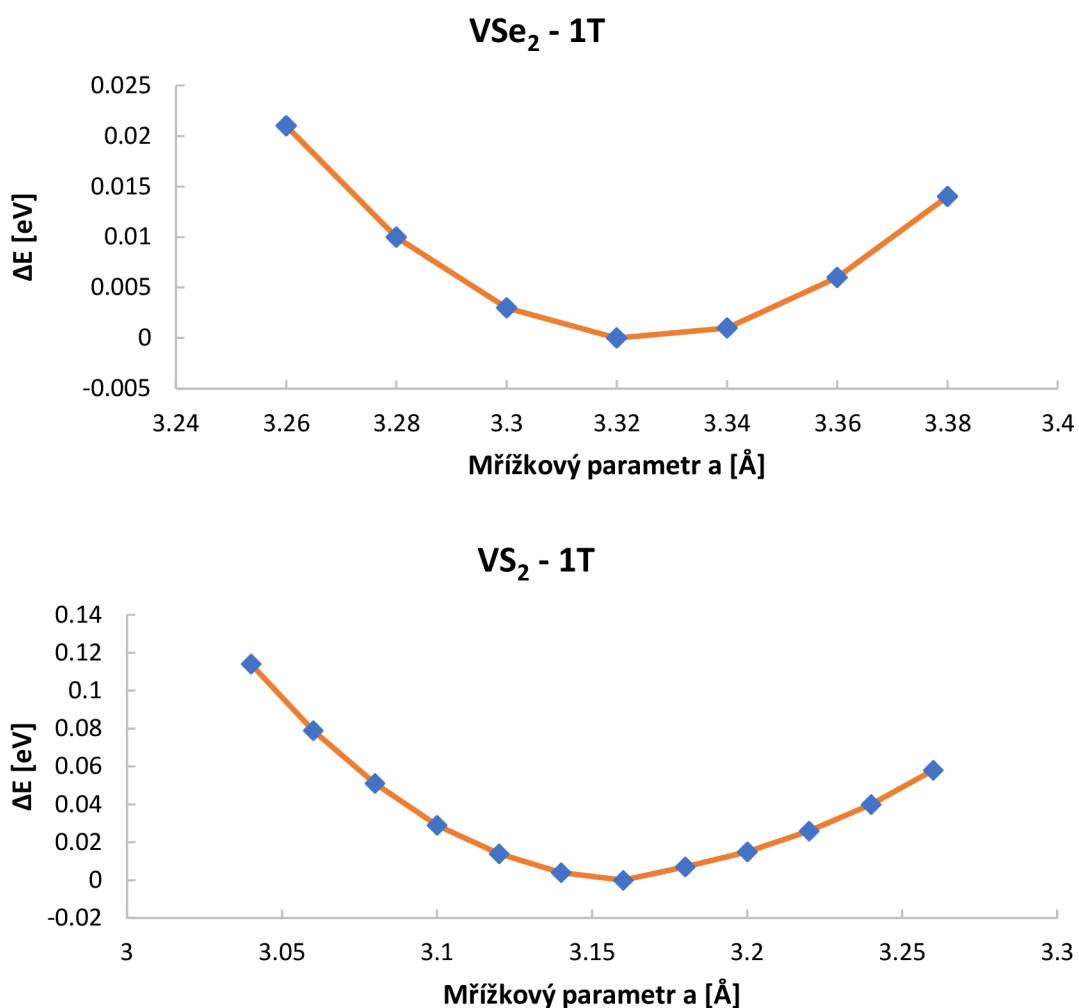


Obrázek 6: Grafické zobrazení závislosti energie základního stavu systému na hodnotě ENCUT vyjádřené jako cut-off energie.

3.3 Výpočet mřížkových parametrů VTe₂, VSe₂ a VS₂

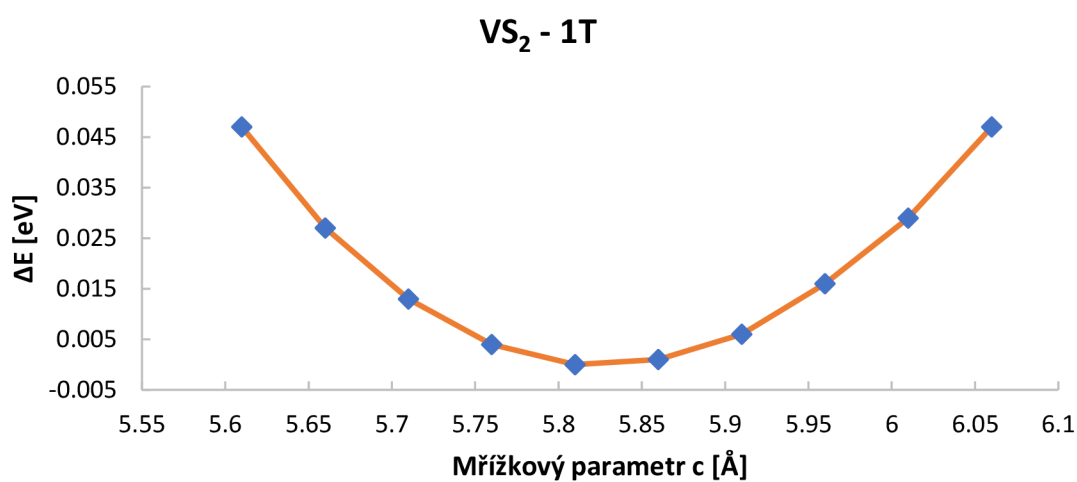
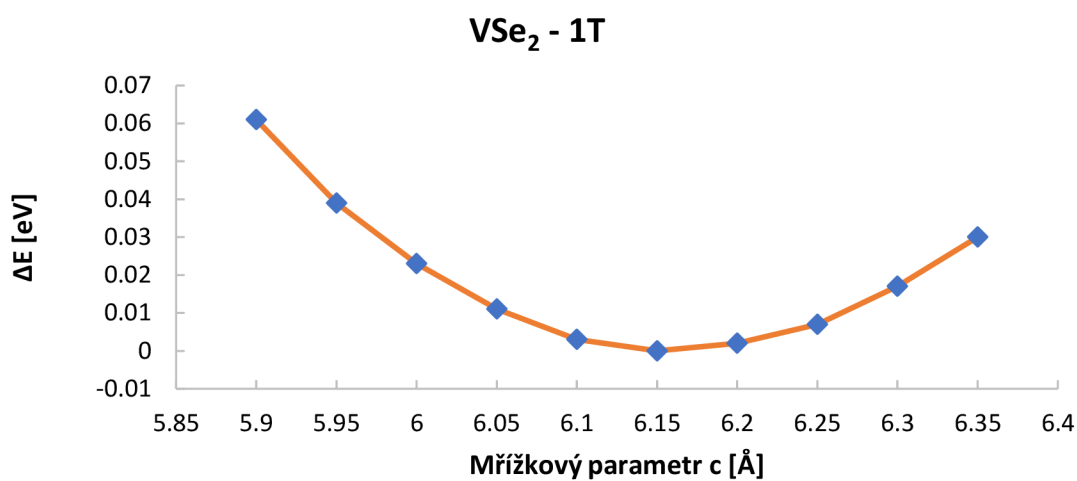
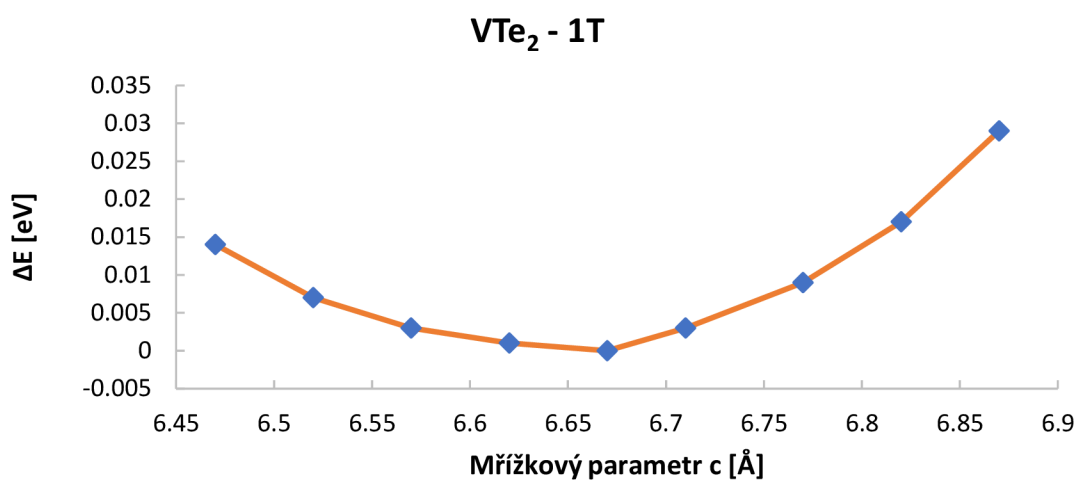
Po nastavení vhodných parametrů jsem provedl relaxaci geometrie jednotlivých dichalkogenidů. Nejprve jsem provedl relaxaci struktury získané z databáze materialsproject.org (tato databáze je velmi široká a obsahuje mnoho krystalových struktur různých materiálů) pomocí parametru ISIF = 3, tím je umožněno měnit pozici atomů, tvar základní buňky a její objem. Následně jsem prováděl relaxaci pro několik hodnot mřížkového parametru a okolo jeho rovnovážné hodnoty. Ze získaného profilu energií jsem byl schopen určit rovnovážné hodnoty daných mřížkových parametrů. Získané výsledky jsou zobrazeny v následujících grafech. Z dosažených výsledků se mi podařilo určit mřížkové parametry a . Pro VTe₂ mřížkový parametr a vykazuje hodnotu 3,60 Å, pro VSe₂ 3,32 Å a nakonec pro VS₂ 3,16 Å. Jak už bylo v textu zmíněno výše v kapitole 2.2, hodnoty mřížkového parametru a , zjištěné skupinou Wasey *et al.* metodou DFT s využitím PBE funkcionálu a PAW báze, pro tyto materiály jsou následující: 3,58; 3,32 a 3,17 Å pro VTe₂, VSe₂ a VS₂.¹⁷ Tyto výsledky jsou velmi blízké, v případě VSe₂ se shodují zcela. V případě VTe₂ a VS₂ je energetický rozdíl mezi těmito hodnoty minimální, lze tedy říct, že získané výsledky jsou v relativně dobré shodě. Vzniklé odchylky v případě VTe₂ a VS₂ mohou být způsobeny tím, že autoři referenčních mřížkových parametrů využili pro své výpočty hodnotu ENCUT = 500. Ve své práci využívám nižší hodnotu ENCUT, což může způsobovat mírnou odlišnost ve vypočtených hodnotách.





Obrázek 7: Grafické zobrazení závislosti energie daného systému na mřížkovém parametru a pro VTe_2 , VSe_2 a VS_2 polytyp 1T. Z grafů lze vyčíst hodnotu tohoto parametru: $a = 3,60; 3,32$ a $3,16$ Å pro VTe_2 , VSe_2 a VS_2 .

Důležitým parametrem pro popis geometrie dichalkogenidů přechodných kovů je také mřížkový parametr c . Tato hodnota nám udává, jak jsou od sebe vzdálené jednotlivé vrstvy materiálu. Získané výsledky jsou zobrazeny na následujících grafech (obrázek 8). Použil jsem stejné výpočetní parametry jako v případě výpočtů mřížkového parametru a . Podařilo se mi zjistit hodnoty parametru c , pro VTe_2 je to $6,67$ Å, v případě VSe_2 činí hodnota parametru c $6,15$ Å a pro VS_2 je to $5,81$ Å.



Obrázek 8: Grafické zobrazení závislosti energie daného systému na mřížkovém parametru c pro VTe₂, VSe₂ a VS₂ polytyp 1T. Z grafů lze vyčíst hodnotu tohoto parametru: $c = 6,67; 6,15$ a $5,81$ Å pro VTe₂, VSe₂ a VS₂.

Srovnání vypočtených hodnot jednotlivých mřížkových parametrů s naměřenými experimentálními daty je zobrazeno v následující tabulce (tabulka 1). Li *et al.* dokázali experimentálně připravit VTe₂ metodou CVD za atmosférického tlaku. Jako reakční plyn zde využili VCl₃ a SiO₂/Si využili jako substrát.⁵⁷ Pro přípravu VSe₂ využili Nikonov *et al.* metodu CVT, kde jako reakční plyn využili VCl₃.⁴⁵ VS₂ se podařilo připravit skupině Gao *et al.* pomocí ultrasonikace prekursoru VS₂·NH₃.⁵⁸ Ve všech třech případech využili autoři pro stanovení mřížkových parametrů metodu XRD (Rentgenová difrakční analýza).

Ve srovnání s experimentálními hodnotami pro mřížkový parametr *c* vychází ty vypočtené relativně přesně, až na případ VTe₂. Lze tedy usoudit, že použitý vdW funkcionál zachycuje slabé van der Waalovy vazby mezi vrstvami velice dobře. Naopak mřížkové parametry *a* vychází mírně nepřesně. Tenhle výsledek je překvapivý, jelikož tento parametr je dán především kovalentními vazbami mezi atomy v dané vrstvě a měl by být dobře zachycen i standardními funkcionály. Tato nepřesnost je pravděpodobně způsobena použitými vstupními parametry pro výpočet.

Tabulka 1: Získané hodnoty mřížkových parametrů *a* a *c* výpočtem pomocí DFT metody za použití výpočetního programu VASP, v závorce jsou uvedeny experimentální hodnoty.

	VTe ₂	VSe ₂	VS ₂
a [Å]	3,6 (3,64) ⁵⁷	3,32 (3,35) ⁴⁵	3,16 (3,22) ⁵⁸
c [Å]	6,67 (6,51) ⁵⁷	6,15 (6,13) ⁴⁵	5,81 (5,8) ⁵⁸

3.4 Exfoliační energie

Dichalkogenidy přechodných kovů jakožto zástupce 2D materiálů jsou složeny z jednotlivých vrstev, které lze exfoliovat. Lze tedy z bulkového materiálu odebrat jednu nebo více vrstev. Tento proces může vést ke změně vlastností daného systému. Energie potřebná k odstranění jedné vrstvy z povrchu bulkového materiálu se nazývá exfoliační energie (E_{ex}).

Výpočetní parametry jsem nastavil jako v případě výpočtů mřížkových parametrů. Pouze jsem změnil hodnotu k-bodů na $12 \times 12 \times 1$, protože v z-tové ose se postupně zvyšuje vzdálenost jednotlivých vrstev v mřížce. Geometrie, tj. mřížkové parametry jsem použil takové, které jsou uvedené v předešlé tabulce (tabulka 1).

Při vypočtení exfoliační energie jsem postupoval tak, že jsem nejprve vypočítal energii základního stavu elementární buňky pro každý dichalkogenid vanadu. Poté jsem zvyšoval vzdálenost v z-tové ose, tzn. oddaloval jsem jednu konkrétní vrstvu od zbytku materiálu. Provedl jsem několik výpočtů, kdy jsem postupně zvyšoval vzdálenost vrstev, nejprve po 0,1 Å, poté po 0,5 Å a následně po 1 Å. Hodnota exfoliační energie lze zjistit z následujícího vzorce:

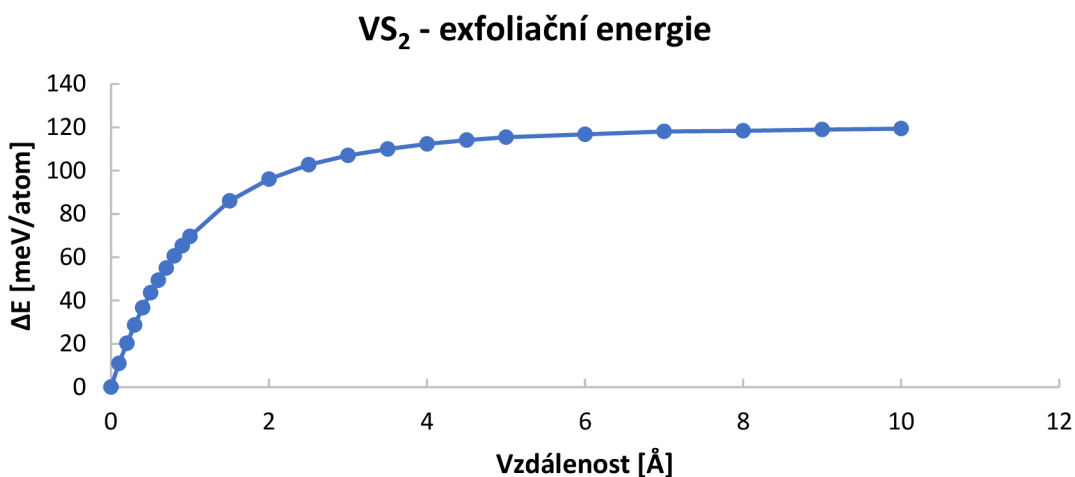
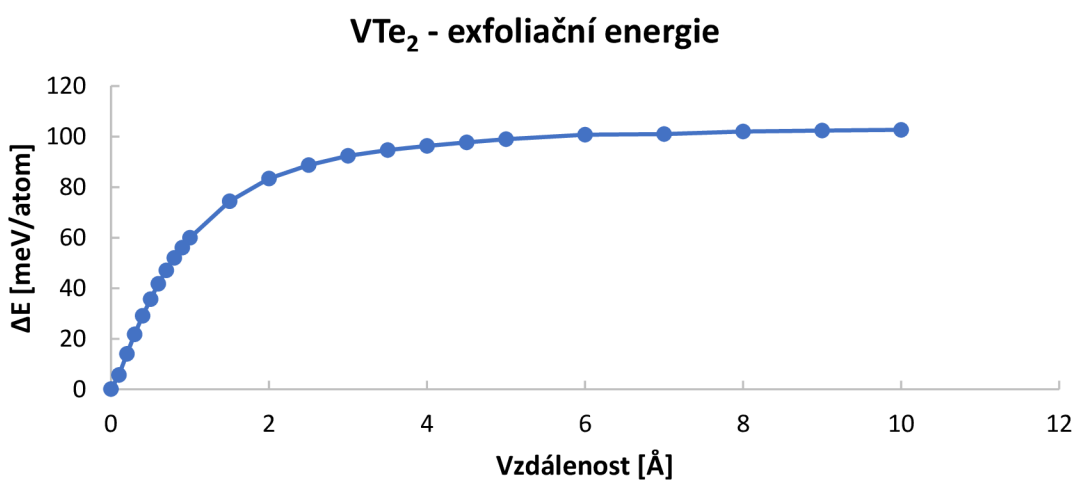
$$E_{ex} = E_{monovrstva} - E_{bulk}, \quad (17)$$

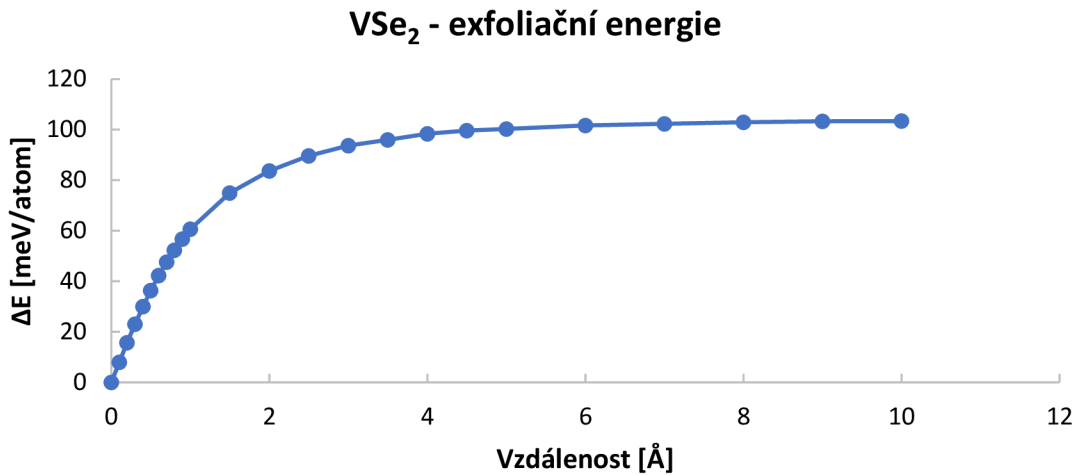
kde E_{ex} je exfoliační energie, $E_{monovrstva}$ udává energii osamocené vrstvy a E_{bulk} je hodnota energie základního stavu bulkového systému.

Hodnoty energií získané výpočtem pro polytyp 1T VTe₂, VSe₂ a VS₂ jsou zobrazeny na obrázku 9. Z něj lze vyčíst exfoliační energie: pro VTe₂ činí tato energie 102,67 meV/atom (27,50 meV/Å²), hodnota pro VSe₂ je 103,40 meV/atom (32,48 meV/Å²), což je velmi podobné energii v případě teluridu a pro VS₂ je exfoliační energie nejvyšší z těchto tří zástupců a to 119,33 meV/atom (41,39 meV/Å²).

Pro srovnání uvádím exfoliační energie dalších vrstevnatých 2D materiálů. Nejvíce zkoumaným materiálem z této skupiny je grafen. Ten se získává oddělením jedné vrstvy z grafitu, hodnota exfoliační energie činí 124,4 mJ/m² (7,8 meV/Å²). Tuto hodnotu experimentálně zjistili Kozbial *et al.* ve své práci pomocí metody měření kontaktního úhlu (Contact angle measurement).⁵⁹ Nejvíce studovaným dichalkogenidem přechodných kovů je MoS₂. Cunningham *et al.* pomocí inverzní plynové chromatografie (Inverse gas chromatography) naměřili povrchovou energii MoS₂, $\gamma = 75 \text{ mJ/m}^2$. Dvojnásobek této hodnoty lze považovat za exfoliační energii, hodnota činí 150 mJ/m² (9,4 meV/Å²).⁶⁰

Z uvedených hodnot je patrné, že dichalkogenidy vanadu vykazují vyšší exfoliační energii než jiné látky spadající do kategorie 2D materiálů. V teoretických pracích, využívajících různé úrovně vdW korekcí, byla navržena klasifikace materiálů podle hodnoty exfoliační energie. V této klasifikaci se udává, že materiál je považován za exfoliovatelný, pokud má exfoliační energii nižší než $130 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Pokud exfoliační energie materiálu nepřesahuje hodnotu $20 \text{ meV}/\text{Å}^2$, tak se jedná o snadnou exfoliaci.⁶¹ Z vypočtených hodnot pro dichalkogenidy vanadu lze předpokládat, že se řadí mezi poměrně dobře exfoliovatelné materiály.





Obrázek 9: Grafické zobrazení získaných hodnot pro exfoliační energie čistých forem dichalkogenidů vanadu. Za exfoliační energii považujeme tu při vzdálenosti 10 Å. Hodnoty této energie jsou: $E_{ex} = 102,67$; 103,40 a 119,33 meV/atom pro VTe₂, VSe₂ a VS₂.

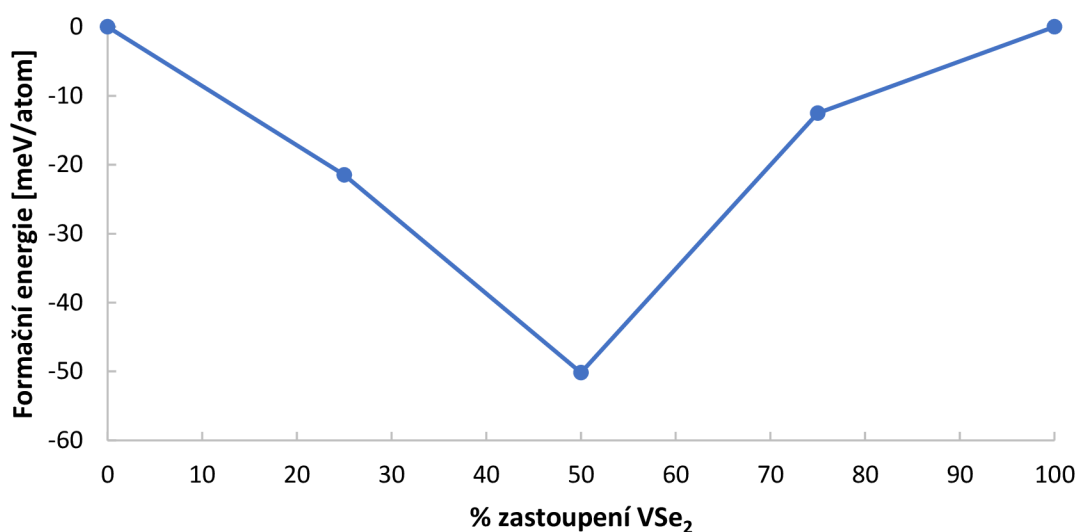
3.5 Formační energie

V případě nově vytvořených slitin VSeTe s měnícím se obsahem VSe₂ je důležitým parametrem tzv. formační energie. Za teploty 0 K je daná slitina stabilní, jestliže formační energie na atom je nižší než součet energií všech jednotlivých složek slitiny. Formační energie jsem vypočítal podle vzorce:

$$\Delta E(x) = E_{VSeTe} - n \cdot E_{VTe_2} - (1 - n) \cdot E_{VSe_2}, \quad (18)$$

kde $\Delta E(x)$ je formační energie, E_{VSeTe} je energie základního stavu dané slitiny o určité koncentraci Se atomů, n a m značí stechiometrii dichalkogenidů tvořících slitinu a E_{VTe_2} , E_{VSe_2} udávají energii základního stavu čistého dichalkogenidu.

Získané hodnoty formační energie jsou vyznačeny na následujícím grafu (obrázek 10). Pro 25 % zastoupení VSe₂ ve slitině VSeTe byla formační energie -21,5 meV/atom. Následně pro slitinu obsahující 50 % VSe₂ činila tato energie -50,167 meV/atom a pro 75 % to bylo -12,5 meV/atom. Ze získaných výsledků vypovídá, že nejstabilnější struktura slitiny odpovídá polovičnímu zastoupení VSe₂ a polovičnímu zastoupení VTe₂. Naopak nejméně stabilní forma je tvořena ze 75 % VSe₂.



Obrázek 10: Grafické vyjádření získaných výsledků formačních energií pro VSeTe slitiny o různých koncentracích VSe₂. Nejstabilnější formou slitiny je ta s 50 % obsahem VSe₂, naopak nejméně stabilní typem je slitina se 75 % obsahem disulfidu vanadu.

Zajímavým poznatkem je, že na rozdíl od formačních energií většiny krystalických slitin, které jsou kladné, vychází pro slitiny dichalkogenidů přechodných kovů formační energie často záporné. Pokud je formační energie slitiny kladná, dochází k následné fázové separaci. Tvzení, že formační energie v případě TMDs jsou záporné, vyplývá jak z této práce, tak z dalších vědeckých publikací.^{62,63} Tento efekt není zcela vysvětlen. Bylo navrženo několik možných vysvětlení, ale ty neplatí univerzálně pro všechny TMDs. Jedním z možných vysvětlení je míchání kationtů, při kterém dojde k energetické preferenci vazby M₁-X-M₂ oproti M₁-X-M₁ nebo M₂-X-M₂. Také pro slitiny, které jsou tvořeny dvěma různými anionty, vycházela formační energie záporná. V tomto případě to bylo vysvětleno upřednostněním jiného atomu aniontu v nejbližším sousedním bodě podmřížky chalkogenu.⁶⁴⁻⁶⁶ Každopádně negativní formační energie potvrzují experimentální výsledky skupiny prof. Sofera, které se podařilo syntetizovat stabilní slitiny VSeTe se složením 25 %, 50 % a 75 % VSe₂ ve slitině, tj. odpovídající mým výpočtům.

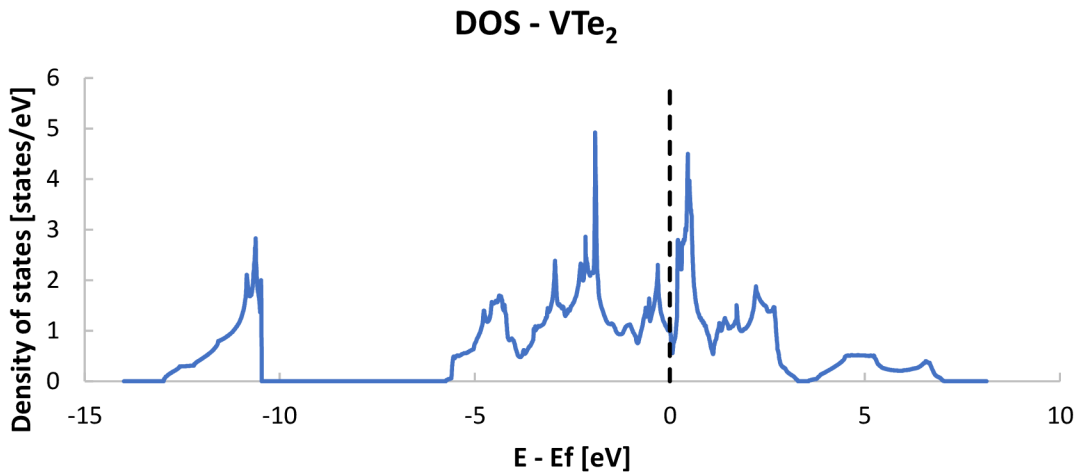
3.6 Hustota elektronových stavů

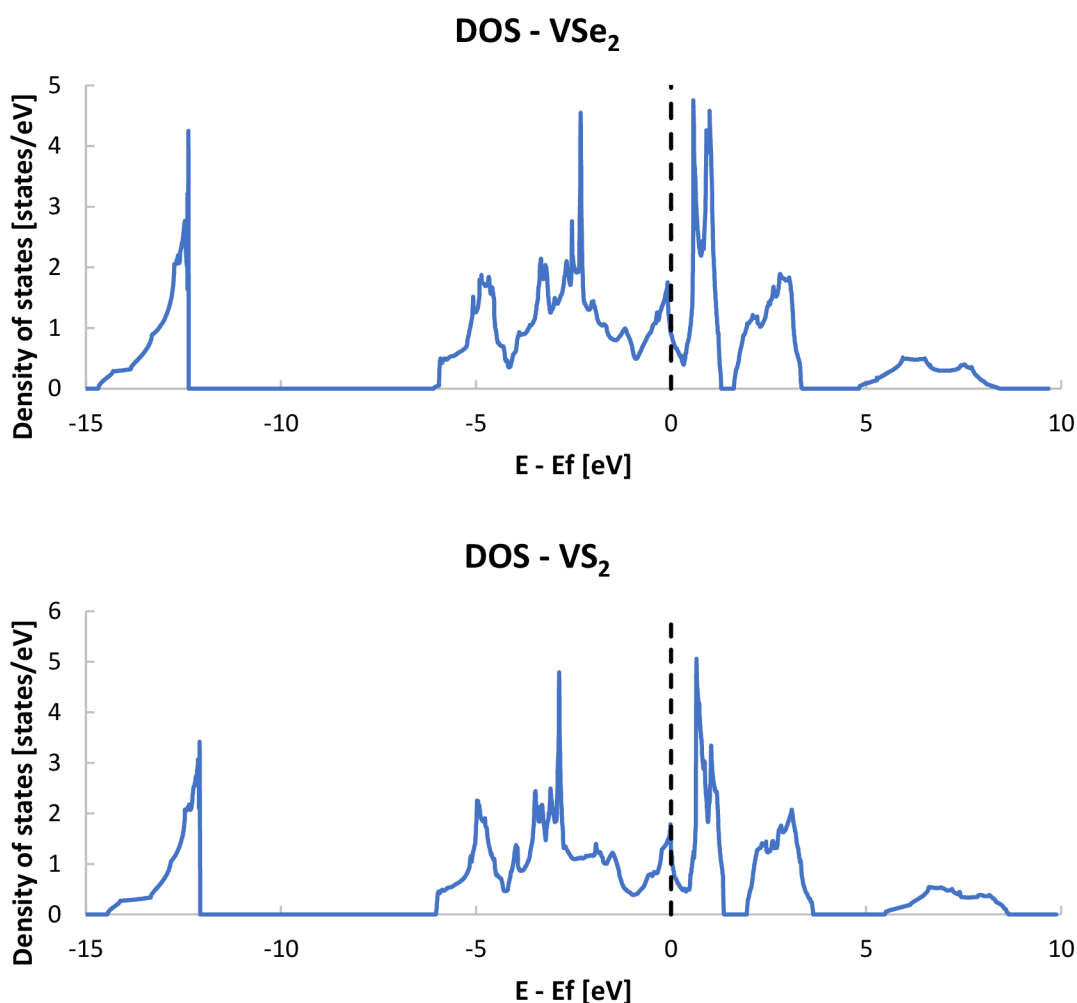
Hustota stavů (Density of states, DOS) daného systému popisuje pásovou strukturu pomocí množství stavů na jednotkovou energii. Na základě této hustoty lze určit, zda je

materiál kov, polovodič nebo izolátor a vyhodnotit velikost zakázaného pásu daného systému.

K vypočtení DOS pro čisté dichalkogenidy vanadu jsem použil hodnoty mřížkových parametrů, které byly získány pomocí relaxace a jsou uvedeny výše. Dále byl proveden tzv. „self-consistent“ výpočet důležitý k získání souboru CHGCAR pro výpočet hustoty elektronových stavů. Provedl jsem úpravy v souboru INCAR, které jsou nezbytné pro správný výpočet. Parametr NEDOS jsem nastavil na hodnotu 5000 kvůli zlepšení zobrazení DOS. Dále parametr LORBIT jsem nastavil na hodnotu 11 a NSW na 0. Dále jsem upravil soubor KPOINTS, kde jsem nastavil počet k-bodů na $26 \times 26 \times 19$, aby získané výsledky byly co možná nejpřesnější.

Získané energie, které jsou vypsány v souboru DOSCAR, jsem zobrazil do grafického záznamu v programu Excel. Hustoty elektronových stavů jsou zobrazeny níže (obrázek 11).





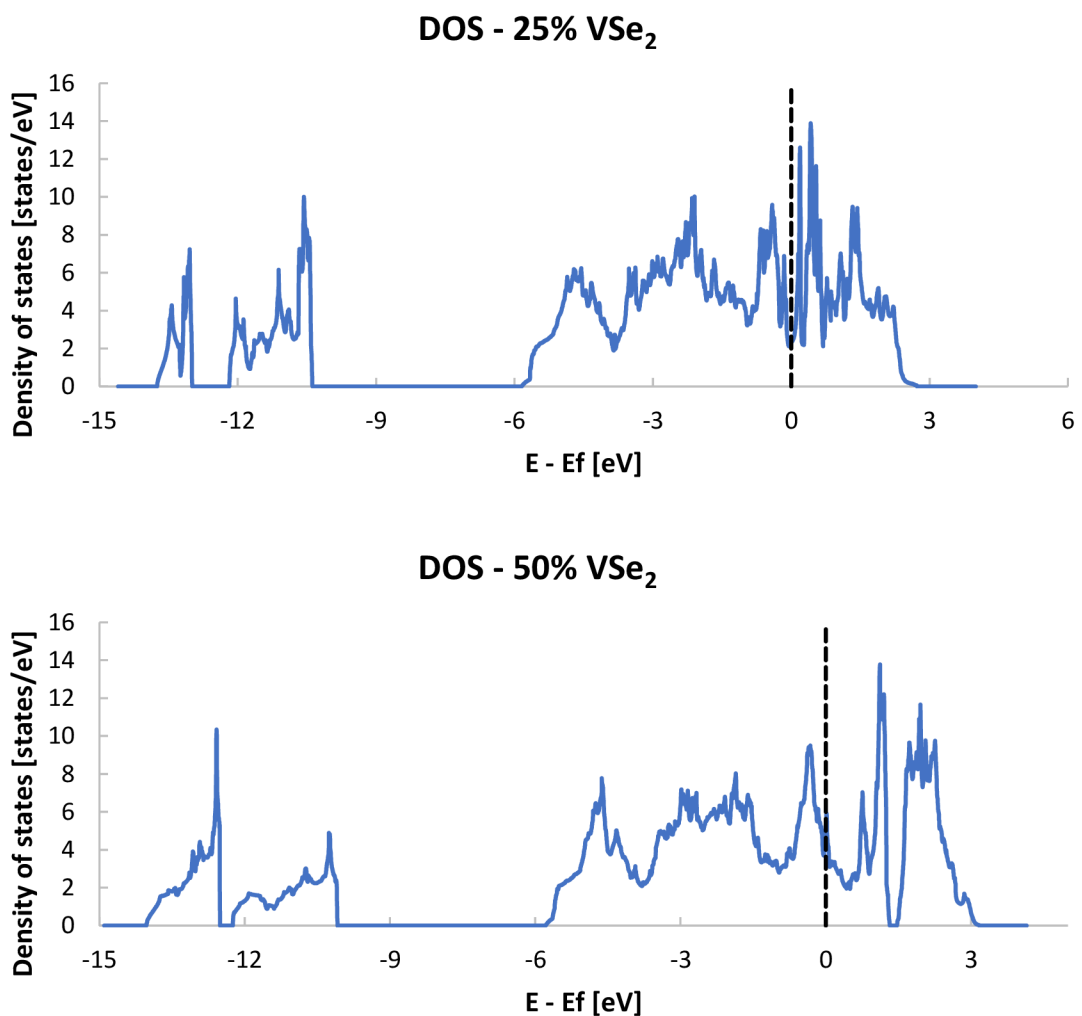
Obrázek 11: Hustoty elektronových stavů pro 1T polytyp VTe_2 , VSe_2 a VS_2 . Ze získaných výsledků lze posoudit, že se jedná o materiály kovového charakteru. Density of states – hustota elektronových stavů.

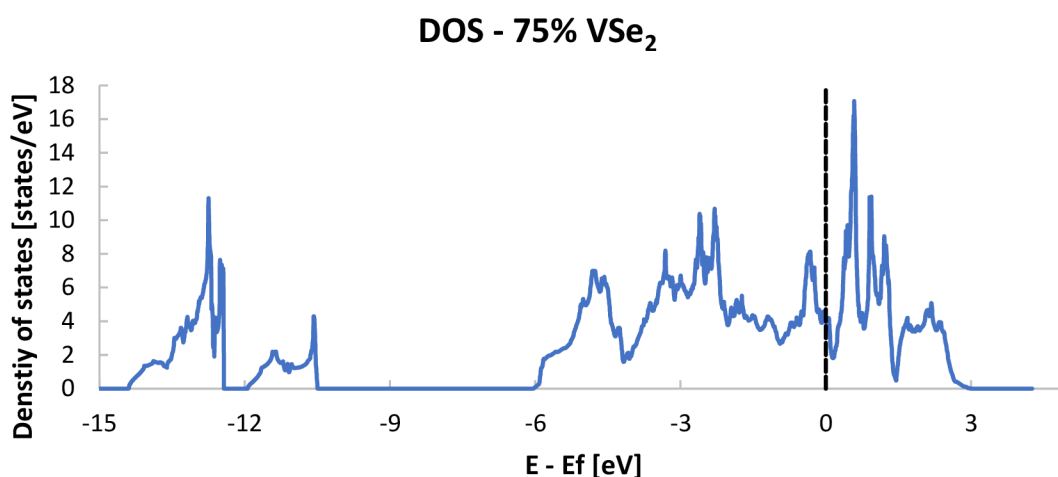
Z obrázku jde vidět, že všechny tři dichalkogenidy jsou kovového charakteru. V oblasti Fermiho hladiny je totiž hustota stavů nenulová a není zde žádný zakázaný pás. Toto tvrzení je v souladu s vědeckými pracemi, které se zabývají právě 1T strukturou dichalkogenidů vanadu.^{18,67}

Dále jsem se snažil zjistit, zda se změní charakter hustoty stavů v případě vytvořených slitin. K vypočtení DOS pro slitiny jsem vycházel ze získané struktury VTe_2 . Vytvořil jsem supercelu $2 \times 2 \times 1$. Poté jsem nahradil odpovídající počet atomů teluru za atomy selenu, tak aby to odpovídalo 25, 50 a 75 % zastoupení selenových atomů ve slitině. Takto připravenou strukturu slitiny jsem nechal zrelaxovat k získání vhodné geometrie. Z nově

vypočtené struktury jsem provedl „self-consistent“ výpočet, opět k získání souboru CHGCAR. Pro výpočet hustoty stavů jsem použil soubor INCAR stejný jako v případě čistých fází. Rozdíl oproti čistým TMDs je v souboru KPOINTS, kde jsem nastavil počet k-bodů na 18x18x11. Tento počet je dostačující vzhledem k tomu, že jsem využil supercelu.

Vyhodnocení jsem provedl stejně jako v předchozím případě a opět je znázorněno níže (obrázek 12).





Obrázek 12: Hustoty elektronových stavů pro slitiny VSeTe. Ve všech třech případech lze z grafů vyčíst, že se jedná o materiál s kovovým charakterem, jelikož v oblasti Fermiho hladiny (0 eV) je hustota stavů nenulová.

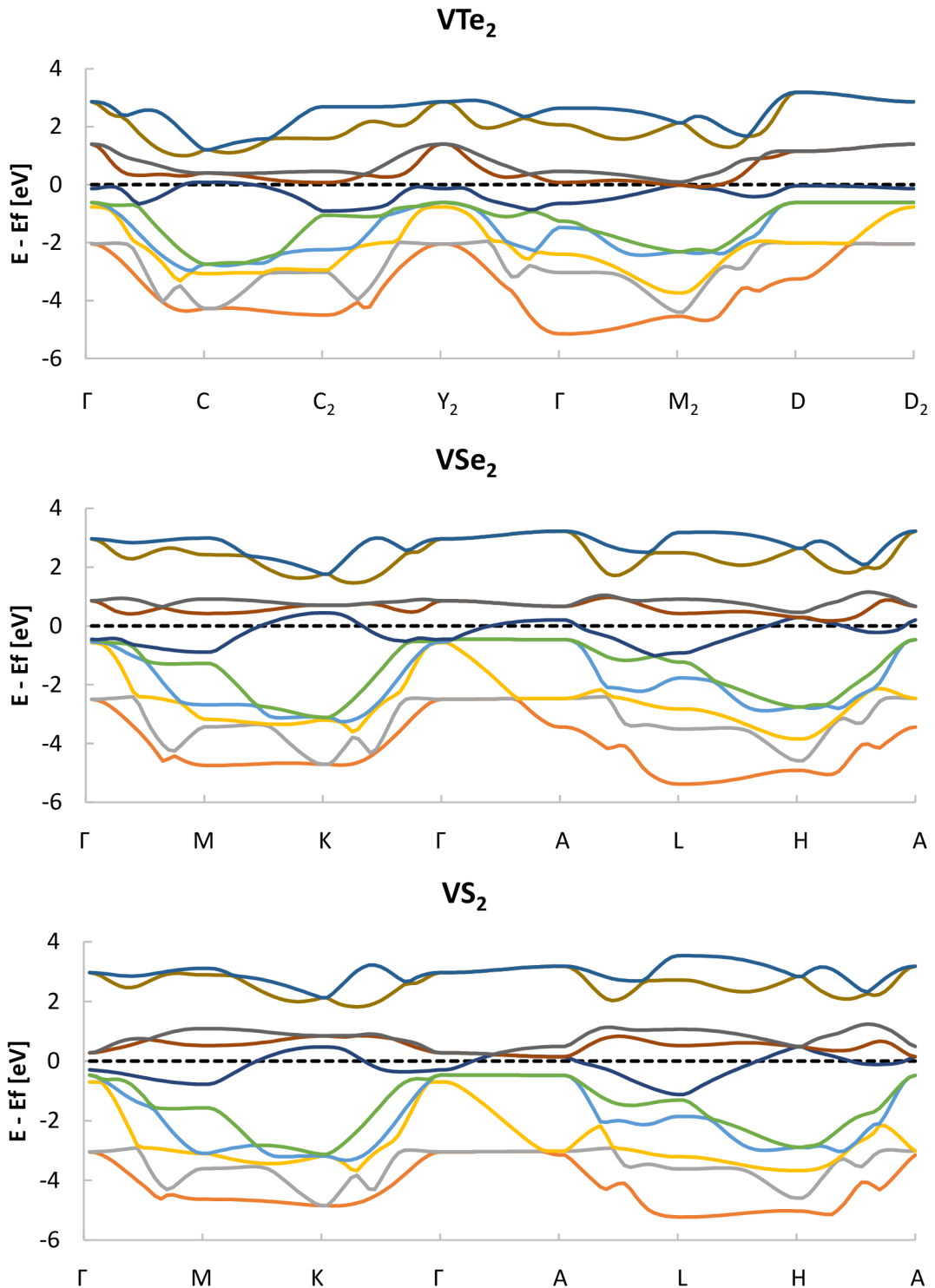
Ze získaných hustot stavů lze opět vyčíst, že se jedná ve všech třech případech o materiál s kovovým charakterem. V oblasti Fermiho hladiny je DOS nenulová. Tento výsledek byl celkem očekávaný vzhledem k tomu, že jsem supercelu vytvořil z 1T polytypu VTe₂ a tak VTe₂, tak i VSe₂ jsou ve svých čistých fázích kovového typu.

3.7 Pásová struktura

K přesnějšímu určení elektronových vlastností materiálu slouží pásová struktura. V pásové struktuře jsou zahrnuty přípustné energetické stavy všech elektronů v daném systému. Na základě pásové struktury lze rozlišit kovy a polokovy, odhadnout mobilitu elektronů a děr a také optickou absorpci.

Výpočet pásové struktury byl opět proveden pro stejnou geometrii (mřížkové parametry) jako v případě hustoty elektronových stavů. Soubor INCAR je téměř totožný s jedinou změnou, a to nastavení parametru ISMEAR na 0. Složitější je v tomto případě soubor KPOINTS. Zde nestačí zadat pouze počet k-bodů, ale musí se specifikovat řez Brillouinovou zónou, tj. dráha k-bodů, podél které bude pásová struktura vykreslena. Tyto k-body jsem převzal z databáze materialscloud.org, která vytvoří tuto speciální cestu dle nahraného souboru POSCAR, tedy dle struktury daného systému.

Výsledné energie jsem ze souboru EIGENVAL zpracoval v programu Excel do grafického záznamu (obrázek 13).

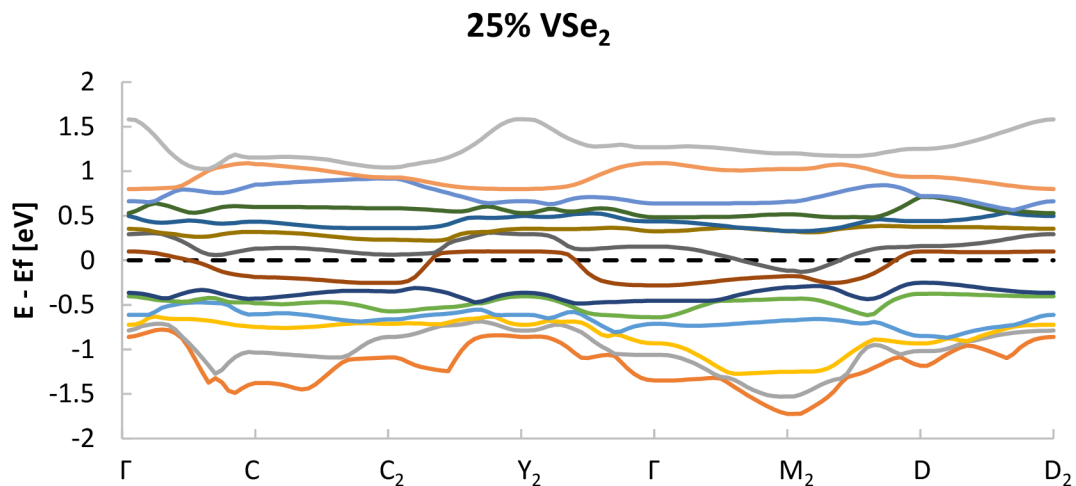


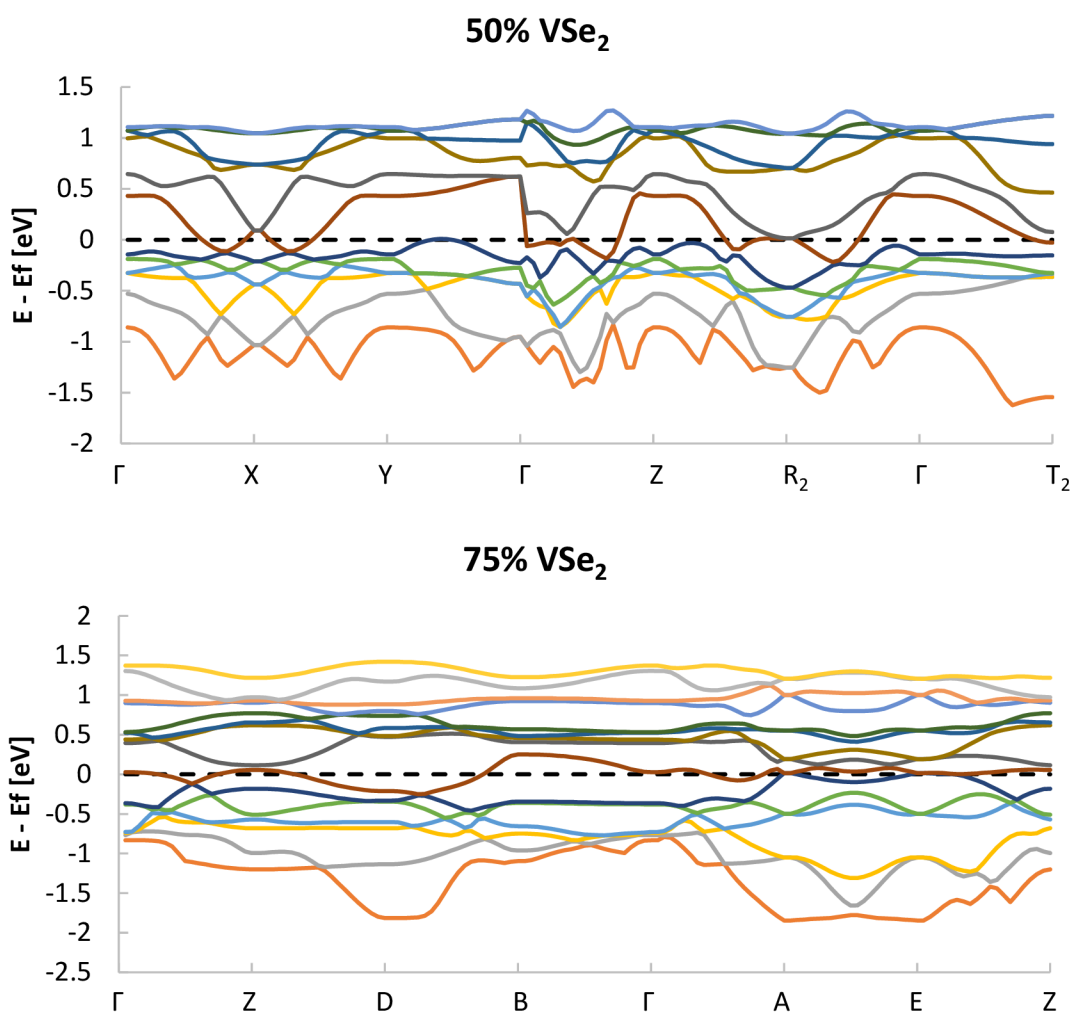
Obrázek 13: Grafické zobrazení pásové struktury pro 1T polytyp VTe₂, VSe₂ a VS₂. Fermiho hladina je na obrázku vyznačena přerušovanou čarou. Z grafů je zjevný kovový charakter materiálů.

Pásové struktury pro čisté formy dichalkogenidů vanadu potvrdily tvrzení uvedené u elektronové hustoty stavů. V okolí Fermiho hladiny, jenž je na obrázcích vyznačena černou přerušovanou čarou, se nacházejí lokalizované pásy, které překračují Fermiho energii na několika místech Brillouinovy zóny. Plyne z toho tedy, že se opravdu jedná o materiály kovového charakteru. Tyto specifické stavy v okolí Fermiho hladiny jsou v případě VTe₂ tvořeny *d* orbitaly vanadu, a to zejména *d_{xy}*, *d_{z2}* a *d_{x2}*. Pro VSe₂ má největší váhu orbital *p_y* od atomů selenu a dále také *d_{z2}* a *d_{xz}* orbitaly vanadu. V okolí Fermiho hladiny v případě VS₂ měly největší váhu *d* orbitaly: *d_{xy}*, *d_{z2}* a *d_{xz}*.

Stejný postup pro výpočet pásových struktur jsem využil i v případě slitin VSeTe, opět k lepšímu určení charakteru těchto slitin.

V okolí Fermiho hladiny zde opět vidíme lokalizované stavy. To znovu potvrzuje předpoklad vycházející z DOS. Slitiny VSeTe jsou ve všech 3 uvedených koncentracích VSe kovového charakteru, takže vytvoření slitiny nevede k otevření zakázaného pásu. V okolí Fermiho hladiny zůstávají dominantní *d* orbitaly vanadu. Pro slitinu s 25 % VSe₂ dominují *d_{xy}* a *d_{z2}* společně s *p_y* orbitalem. Pro 50 % slitinu jsou to orbitaly *d_{yz}* a *d_{xz}* s *p_y* orbitalem, zatímco pro slitinu se 75 % VSe₂ jsou nejvíce zastoupeny orbitaly *p_y*, *p_z* a *d_{z2}*.





Obrázek 14: Grafické zobrazení pásové struktury pro slitinu s 25, 50 a 75 % obsahem VSe_2 . Kolem Fermiho hladiny lze vidět výskyt některých stavů, jedná se tedy opět o materiály s kovovým charakterem.

3.8 Adsorpční energie vodíku na povrchu

K posouzení efektivity katalyzátoru pro HER aktivitu se využívá Gibbsova volná energie. Dobré katalytické účinky pro HER vykazují materiály, u kterých je při adsorpci vodíku hodnota volné Gibbsovy energie blízká k termoneutralitě, tedy $\Delta G_H = 0$ eV. Gibbsova energie závisí na síle vazby mezi chalkogenem a atomem vodíku, ale tu ovlivňuje i síla vazby mezi přechodným kovem a chalkogenem. Vazba mezi vodíkem a chalkogenem H-X ovlivňuje také stabilitu daného katalyzátoru. Pevnější vazba vede ke snižování Gibbsovy energie a tím ke zvyšování účinnosti aktivity HER. Obecně platí, že

reaktivnější katalyzátor je zároveň méně stabilní, proto je nutné najít jakousi rovnováhu mezi těmito dvěma faktory.⁶⁸

HER efektivitu jsem posuzoval pro čisté formy VTe₂ a VSe₂ a zároveň také pro nejstabilnější formu slitiny, tedy s 50% obsahem VSe₂. Výpočet jsem provedl pro adsorpci vodíku na povrchu těchto materiálů. Následně jsem tento děj vyjádřil ve formě Gibbsovy energie dle vztahu

$$\Delta E_H = E(\text{povrch} + H) - E(\text{povrch}) - \frac{1}{2}H_2, \quad (19)$$

$$\Delta G_H = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T \cdot \Delta S, \quad (20)$$

kde ΔE_{ZPE} je rozdíl v energii nulových kmitů mezi adsorbovaným stavem a plynnou fází.

Příspěvek energie nulových kmitů a entropie se udává jako konstanta vypočtená pomocí metody DFT. Hinnemann *et al.*⁶⁸ ve své práci publikovali, že příspěvek konfigurační a vibrační entropie v adsorbovaném stavu je velmi malý a tedy zanedbatelný. Entropie adsorpce vodíku lze poté psát jako

$$\Delta S_H = \frac{1}{2}S_{H_2}^0, \quad (21)$$

kde $S_{H_2}^0$ je entropie molekuly vodíku v plynné fázi za standardních podmínek.

Dále provedli výpočty vibračních frekvencí pro vodík naadsorbovaný na MoS₂. Ze získaných hodnot došli k závěru, že výše zmíněná konstanta má hodnotu 0,29 eV.⁶⁸ Hodnoty vibračních energií pro molekulu vodíku se téměř nezmění pro různá pokrytí materiálu vodíkem a vychází velmi podobně pro různé materiály. Proto se hodnota 0,29 eV začala využívat i pro další dichalkogenidy přechodných kovů. Rovnici (20) lze tedy zjednodušeně psát ve tvaru

$$\Delta G_H = \Delta E_H + 0,29 \text{ eV} \quad (22)$$

Nejdříve bylo nutné zjistit referenční hodnotu pro energii atomu vodíku. Tu jsem vzal jako polovinu energie molekuly vodíku. Pro tento výpočet jsem nejdříve provedl relaxaci daného systému pomocí parametru ISIF = 2, dále jsem nastavil ISPIN na hodnotu 1, tímto parametrem se provede výpočet pro spin nepolarizovaný systém. V souboru KPOINTS jsem nastavil počet k-bodů na 1×1×1, což je pro tento výpočet dostačující. Z relaxace

jsem získal přesnější geometrii molekuly vodíku a následně jsem provedl „self-consistent“ výpočet. Ze získané energie pro molekulu vodíku lze jednoduše vydělením dvěma získat referenční energii pro atom vodíku.

Následně pro výpočet adsorpční energie vodíku na povrchu daných dichalkogenidů jsem si nejdříve vytvořil supercely $2 \times 2 \times 1$ pro čisté formy diselenidu a ditelluridu vanadu. Pro slitiny jsem také využil supercely, jak už bylo zmíněno výše. Nutné bylo přidat do struktury v souboru POSCAR vakuum v z-tové ose, aby nedocházelo k výpočetní chybě vlivem interakcí s následující vrstvou dichalkogenidu, jelikož program VASP využívá periodicitu systému. Dále jsem nastavil v souboru INCAR parametr POTIM na hodnotu 0,5 k dosažení lepší relaxace, jelikož touto změnou dochází ke zmenšení délky kroku každé iterace geometrie. Pro možnou změnu všech stupňů volnosti při relaxaci jsem využil ISIF = 3. Maximální počet kroků relaxace jsem nastavil pomocí parametru NSW na hodnotu 100. Parametr ISPIN jsem nastavil na hodnotu 2 pro spin polarizovaný systém.

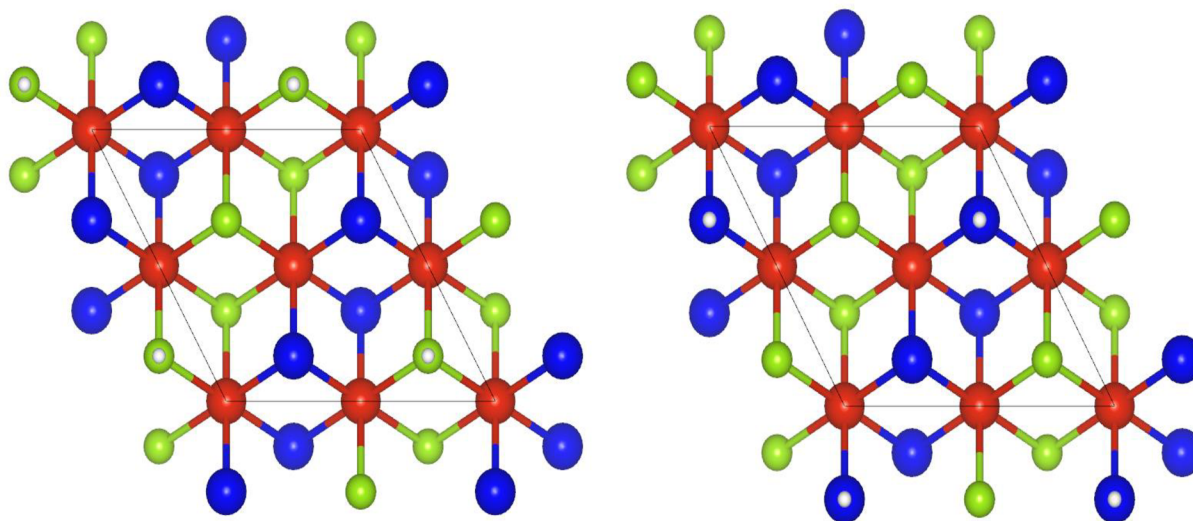
Dalším krokem bylo vypočítat referenční hodnotu energie pro povrchy daných dichalkogenidů bez navázaného atomu vodíku. Soubor INCAR byl stejný jako v případě adsorpce vodíku, jediná změna je v parametru POTIM, který jsem nastavil na výchozí hodnotu, tedy 1.

Tabulka 2: Vypočtené hodnoty energií pro jednotlivé dichalkogenidy a hodnoty Gibbsovy energie pro posouzení aktivity HER, v případě slitiny je v závorce napsaný atom chalkogenu, na němž je navázán atom vodíku.

	VTe ₂	VSe ₂	VSeTe (Se)	VSeTe (Te)	H ₂
Povrch [eV]	- 40,82	-50,90	- 46,14	- 46,14	- 6,72
Povrch+H [eV]	- 42,83	-53,74	- 48,50	- 48,96	-
ΔH_H [eV]	1,35	0,52	1,00	0,54	-
ΔG_H [eV]	1,64	0,81	1,29	0,83	-

Z vypočtených hodnot energií pro vodík a jednotlivé dichalkogenidy jsem po dosazení do rovnice 22 vypočítal hodnoty volné Gibbsovy energie pro stanovované systémy. Všechny hodnoty energií jsou shrnuty v tabulce 2.

Ze získaných hodnot energií lze posoudit, že nejvyšší aktivitu HER vykazuje ze zkoumaných materiálů disulfid vanadu v čisté formě. Naopak nejnižší aktivitu vykazuje čistá forma ditelluridu. Z uvedených hodnot Gibbsových energií lze vyčíst, že vazba mezi chalkogenem a atomem vodíku není v ani jednom případě příliš silná, naopak silnější bude vazba M-X. Ani jeden ze zkoumaných materiálů se ze získaných výsledků nejeví jako potenciální dobrý katalyzátor pro HER. Nutné je dodat, že v této práci se zabývám adsorpcí vodíku na povrchu těchto materiálů a pro plné posouzení účinnosti aktivity HER by bylo potřeba zjistit hodnoty Gibbsovy energie pro navázání vodíku na hrany daných materiálů. U mnohých dichalkogenidů přechodných kovů jsou totiž katalyticky aktivní místa hrany, ne povrchy.



Obrázek 15: Elementární buňky pro slitiny s 50% obsahem VSe_2 s navázaným atomem vodíku na atom chalkogenu. Červeně jsou zobrazeny atomy vanadu, zeleně atomy selenu, modře atomy telluru a bílé jsou atomy vodíku, které jsou navázány na tellur vpravo a na selen vlevo. Černou čarou je znázorněna elementární buňka odpovídající supercele $2 \times 2 \times 1$.

4 Závěr

Tato práce je zaměřena na dichalkogenidy přechodných kovů, konkrétně dichalkogenidy vanadu. Pomocí kvantově mechanických výpočtů jsou modelovány strukturní vlastnosti a elektronické vlastnosti (hustoty stavů a pásové struktury) pro tyto materiály. Dále se věnuje objasnění stability slitin VSeTe, jež se podařilo připravit experimentálně. U těchto slitin byly opět charakterizovány jejich elektronické vlastnosti a porovnány s čistými fázemi. V poslední části této práce se zabývám HER aktivitou nejstabilnější slitiny VSeTe a čistých forem VTe₂ a VSe₂. K výpočtům jsem využíval jeden funkcionál, a to optB86b-vdW, který zahrnuje slabé van der Waalsovy síly mezi vrstvami dichalkogenidů. Pro výpočty jsem využíval program VASP založený na teorii funkcionálu hustoty.

Pro čisté formy dichalkogenidů vanadu polytypu 1T jsem nejprve vypočítal mřížkové parametry. Získané hodnoty jsou následující, pro VTe₂ je parametr a roven 3,60 Å, pro VSe₂ je to 3,32 Å a disulfid vanadu vykazoval hodnotu 3,16 Å. Tyto hodnoty jsou relativně shodné s dostupnými experimentálními hodnotami, i když jsou mřížkového parametru a mírně podceněny. Nepřesnosti jsou pravděpodobně způsobené zvolenými výpočetními parametry, jelikož jsem se zaměřoval na využití přesných, ale zároveň ne příliš výpočetně náročných parametrů. Vazby mezi vrstvami vdW funkcionál popisoval velmi přesně, což je vidět na vypočtených hodnotách pro mřížkový parametr c , vypočtené hodnoty jsou velmi přesné v porovnání s daty získanými experimentálně. V případě VSe₂ je c parametr roven 6,15 Å, pro VS₂ 5,81 Å. Pro ditellurid byl vypočtený parametr o něco vyšší v porovnání s experimentální hodnotou než v předchozích dvou případech a to 6,67 Å.

Dichalkogenidy řadíme mezi vrstevnaté materiály, a proto jsem pro ně vypočítal exfoliační energie. Hodnota pro VTe₂ činí 102,67 meV/atom, pro VSe₂ 103,40 meV/atom a pro VS₂ je to 119,33 meV/atom. Všechny tři dichalkogenidy se na základě vypočtených exfoliačních energií řadí mezi exfoliovatelné materiály.

Ke zjištění stability připravených slitin VSeTe byly vypočtené jejich formační energie. Ukázalo se, že nejstabilnější forma obsahuje 50 % VSe₂ a nejméně stabilní je ta se 75 %

koncentrací disulfidu. Formační energie byly nicméně negativní pro všechny slitiny, což prokazuje jejich stabilitu.

Hustoty stavů (DOS, Density of states) a pásové struktury jsem využil k určení elektronických vlastností všech těchto zmíněných materiálů. Z provedených výpočtů jsem zjistil, že jak u čistých forem dichalkogenidů, tak i v případě slitin se jedná o materiály kovového charakteru. V okolí Fermiho energie není žádný zakázaný pás. Stavů vyskytujících se v okolí Fermiho hladiny vycházejí z *p* orbitalů daného chalkogenu a *d* orbitalů vanadu.

Dále jsem se zabýval vypočtením aktivity HER u čisté formy VTe₂ a VSe₂ a také u nejstabilnější formy slitiny, tedy s 50 % obsahem disulfidu. Tato aktivita byla vyjádřena pomocí volné Gibbsovy energie pro adsorpci atomu vodíku na povrchu těchto materiálů. Největší účinnost pro vývoj vodíku vykazují materiály s hodnotou Gibbsovy energie blízké termoneutralitě ($\Delta G_H = 0$ eV). Ze získaných výsledků vyplývá, že vazba vodíku na povrch je poměrně slabá, a tudíž se ani jeden ze zkoumaných materiálů nepřibližuje tomuto stavu. Čistá forma VSe₂ se nejvíce blíží k termoneutralitě s hodnotou Gibbsovy energie 0,81 eV. Překvapivě v případě slitiny jsem lepší výsledek získal pro navázání atomu vodíku na atom telluru, což při pohledu na čisté formy bylo neočekávané. Bohužel vytvoření slitin se nezdá být cestou k výraznému zlepšení katalytické aktivity dichalkogenidů vanadu.

Nabízí se pokračovat ve výpočtech aktivity HER pro další slitiny a zejména uvážit aktivitu slitin na hranách, jelikož lze očekávat, že hrany budou katalyticky aktivní místa podobně jako u MoS₂.

5 Summary

This bachelor thesis is focused on the properties of transition metal dichalcogenides, specifically vanadium dichalcogenides, modelled using quantum mechanical calculations. I studied structural properties and electronic properties (density of states and band structure) for the pure phases of these materials.

I focused on explaining thermodynamical stability of VSeTe alloys, which were successfully prepared experimentally. For the alloys I characterized their electronic properties and compared with the pure phases. In the last chapter I studied the HER activity of the most stable form of VSeTe alloy and pure forms of VTe₂ and VSe₂. I used optB86b-vdW functional and computational program VASP based on the density functional theory for all calculations.

I computed the lattice parameters for pure forms of the 1T polytype vanadium dichalcogenides. The calculated values of a parameter were 3,6 Å, 3,32 Å and 3,16 Å for VTe₂, VSe₂ and VS₂, respectively. The values are in a good agreement with experimental values, but slightly underestimated. The inaccuracy is likely caused by computational parameters, which were set to achieve reasonable computational speed. The vdW functional used in the thesis captured interlayer van der Waals interactions very well because the calculated values of c lattice parameter were very close to the ones measured experimentally. Parameter c equals 6.15 Å for VSe₂ and 5.81 Å for VS₂. In the case of ditelluride, the parameter c of 6.67 Å was slightly longer than the experimental value.

Transition metal dichalcogenides are layered materials, that means they can be exfoliated. Thus, I evaluated the values of the exfoliation energy for pure ditelluride, diselenide and disulfide. The computed values were as follows, for VTe₂ 102,67 meV/atom, for VSe₂ 103,40 meV/atom and a little bit higher exfoliation energy was obtained for VS₂, 119,33 meV/atom. Based on these values it is reasonable to expect that all of 1T vanadium dichalcogenides may be exfoliated.

In order to assess the stability of VSeTe alloys I calculated their formation energies. From the results it is obvious that the alloy with 50 % of VSe₂ is thermodynamically the most

stable phase. It should be noted that the formation energy of all alloys were negative which corroborates their stability.

Density of states and band structures were used to determine the electronic properties of all the tested materials. It was found that both the pure phases and the alloys are metallic. Formation of alloys did not lead to the opening of a band gap. The bands around the Fermi level are formed from p orbitals of chalcogen atoms and d orbitals of vanadium atoms.

Furthermore, I investigated HER activity of the pure forms of VTe_2 and VSe_2 and of the most stable form of an alloy. The activity was assessed by the Gibbs free energy of hydrogen adsorption on the surface of materials. The catalyst is expected to work optimally when the Gibbs free energy is close to thermoneutrality ($\Delta G_H = 0$ eV). The results however reveal that neither of the materials tested in this thesis has the Gibbs energy close to 0 eV. The best result was obtained for the pure form of VSe_2 , $\Delta G_H = 0.81$ eV. Contrary to the expectation from the results for pure phases, on the surface of the alloy the Te-H bond had more favorable Gibbs energy than the Se-H bond.

The study could be extended to other alloys by varying concentration of VSe_2 in the alloy and, in particular, could be considered hydrogen adsorbed on the edges of materials for HER activity, because the edges are the catalytically active sites in many TMDs including prototypic MoS_2 .

6 Reference

- (1) Voiry, D.; Mohite, A.; Chhowalla, M. Phase Engineering of Transition Metal Dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (9), 2702–2712.
- (2) Wang, Z.; Su, Q.; Yin, G. Q.; Shi, J.; Deng, H.; Guan, J.; Wu, M. P.; Zhou, Y. L.; Lou, H. L.; Fu, Y. Q. Structure and Electronic Properties of Transition Metal Dichalcogenide MX₂ (M = Mo, W, Nb; X = S, Se) Monolayers with Grain Boundaries. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *147* (3), 1068–1073.
- (3) Rouxel, J.; Brec, R. Low-Dimensional Chalcogenides as Secondary Cathodic Materials: Some Geometric and Electronic Aspects. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, *16* (1), 137–162.
- (4) Li, Z.; Wong, S. L. Functionalization of 2D Transition Metal Dichalcogenides for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *70*, 1095–1106.
- (5) Voiry, D.; Yang, J.; Chhowalla, M. Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (29), 6197–6206.
- (6) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102* (30), 10451–10453.
- (7) Lee, E.; Yoon, Y. S.; Kim, D.-J. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas Sensing. *ACS Sens.* **2018**, *3* (10), 2045–2060.
- (8) Wang, X.-R.; Shi, Y.; Zhang, R. Field-Effect Transistors Based on Two-Dimensional Materials for Logic Applications. *Chin. Phys. B* **2013**, *22* (9), 098505.
- (9) Kertesz, M.; Hoffmann, R. Octahedral vs. Trigonal-Prismatic Coordination and Clustering in Transition-Metal Dichalcogenides. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (12), 3453–3460.
- (10) Kan, M.; Wang, J. Y.; Li, X. W.; Zhang, S. H.; Li, Y. W.; Kawazoe, Y.; Sun, Q.; Jena, P. Structures and Phase Transition of a MoS₂ Monolayer. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (3), 1515–1522.
- (11) Johari, P.; Shenoy, V. B. Tuning the Electronic Properties of Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides by Applying Mechanical Strains. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 5449–5456.
- (12) Voiry, D.; Yamaguchi, H.; Li, J.; Silva, R.; Alves, D. C. B.; Fujita, T.; Chen, M.; Asefa, T.; Shenoy, V. B.; Eda, G.; Chhowalla, M. Enhanced Catalytic Activity in Strained Chemically Exfoliated WS₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (9), 850–855.
- (13) Lee, J. H.; Jang, W. S.; Han, S. W.; Baik, H. K. Efficient Hydrogen Evolution by Mechanically Strained MoS₂ Nanosheets. *Langmuir* **2014**, *30* (32), 9866–9873.
- (14) Su, S.-H.; Hsu, Y.-T.; Chang, Y.-H.; Chiu, M.-H.; Hsu, C.-L.; Hsu, W.-T.; Chang, W.-H.; He, J.-H.; Li, L.-J. Band Gap-Tunable Molybdenum Sulfide Selenide Monolayer Alloy. *Small* **2014**, *10* (13), 2589–2594.
- (15) McDonnell, S.; Addou, R.; Buie, C.; Wallace, R. M.; Hinkle, C. L. Defect-Dominated Doping and Contact Resistance in MoS₂. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2880–2888.

- (16) Zhou, W.; Zou, X.; Najmaei, S.; Liu, Z.; Shi, Y.; Kong, J.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Yakobson, B. I.; Idrobo, J.-C. Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide. *Nano Lett.* **2013**, *13* (6), 2615–2622.
- (17) Wasey, A. H. M. A.; Chakrabarty, S.; Das, G. P. Quantum Size Effects in Layered VX₂ (X = S, Se) Materials: Manifestation of Metal to Semimetal or Semiconductor Transition. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (6), 064313.
- (18) Pan, H. Electronic and Magnetic Properties of Vanadium Dichalcogenides Monolayers Tuned by Hydrogenation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (24), 13248–13253.
- (19) Ma, Y.; Dai, Y.; Guo, M.; Niu, C.; Zhu, Y.; Huang, B. Evidence of the Existence of Magnetism in Pristine VX₂ Monolayers (X = S, Se) and Their Strain-Induced Tunable Magnetic Properties. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1695–1701.
- (20) Guo, Y.; Deng, H.; Sun, X.; Li, X.; Zhao, J.; Wu, J.; Chu, W.; Zhang, S.; Pan, H.; Zheng, X.; Wu, X.; Jin, C.; Wu, C.; Xie, Y. Modulation of Metal and Insulator States in 2D Ferromagnetic VS₂ by van Der Waals Interaction Engineering. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (29), 1700715.
- (21) Zhang, Z.; Niu, J.; Yang, P.; Gong, Y.; Ji, Q.; Shi, J.; Fang, Q.; Jiang, S.; Li, H.; Zhou, X.; Gu, L.; Wu, X.; Zhang, Y. Van Der Waals Epitaxial Growth of 2D Metallic Vanadium Diselenide Single Crystals and Their Extra-High Electrical Conductivity. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (37), 1702359.
- (22) Yang, J.; Wang, A.; Zhang, S.; Liu, J.; Zhong, Z.; Chen, L. Coexistence of Piezoelectricity and Magnetism in Two-Dimensional Vanadium Dichalcogenides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (1), 132–136.
- (23) George Grüner. *Density Waves in Solids*, 1994th ed.
- (24) Feng, H.; Xu, Z.; Zhuang, J.; Wang, L.; Liu, Y.; Xu, X.; Song, L.; Hao, W.; Du, Y. Role of Charge Density Wave in Monatomic Assembly in Transition Metal Dichalcogenides. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (15), 1900367.
- (25) Xu, K.; Chen, P.; Li, X.; Wu, C.; Guo, Y.; Zhao, J.; Wu, X.; Xie, Y. Ultrathin Nanosheets of Vanadium Diselenide: A Metallic Two-Dimensional Material with Ferromagnetic Charge-Density-Wave Behavior. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (40), 10671–10675.
- (26) Hossain, M.; Wu, J.; Wen, W.; Liu, H.; Wang, X.; Xie, L. Chemical Vapor Deposition of 2D Vanadium Disulfide and Diselenide and Raman Characterization of the Phase Transitions. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (16), 1800528.
- (27) Hossain, M.; Zhao, Z.; Wen, W.; Wang, X.; Wu, J.; Xie, L. Recent Advances in Two-Dimensional Materials with Charge Density Waves: Synthesis, Characterization and Applications. *Crystals* **2017**, *7* (10), 298.
- (28) Samal, R.; Rout, C. S. Recent Developments on Emerging Properties, Growth Approaches, and Advanced Applications of Metallic 2D Layered Vanadium Dichalcogenides. *Adv. Mater.* **2020**, *7* (8).
- (29) Kannan, P. K.; Late, D. J.; Morgan, H.; Rout, C. S. Recent Developments in 2D Layered Inorganic Nanomaterials for Sensing. *Nanoscale* **2015**, *7* (32), 13293–13312.
- (30) Karthik, R.; Vinoth Kumar, J.; Chen, S.-M.; Sundaresan, P.; Mutharani, B.; Chi Chen, Y.; Muthuraj, V. Simple Sonochemical Synthesis of Novel Grass-like

- Vanadium Disulfide: A Viable Non-Enzymatic Electrochemical Sensor for the Detection of Hydrogen Peroxide. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 473–481.
- (31) Kumar, K. S.; Choudhary, N.; Jung, Y.; Thomas, J. Recent Advances in Two-Dimensional Nanomaterials for Supercapacitor Electrode Applications. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (2), 482–495.
- (32) Cao, C.; Chu, Y.; Zhou, Y.; Zhang, C.; Qu, S. Recent Advances in Stretchable Supercapacitors Enabled by Low-Dimensional Nanomaterials. *Small* **2018**, *14* (52), 1803976.
- (33) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science* **2007**, *317* (5834), 100–102.
- (34) Ratha, S.; Marri, S. R.; Lanzillo, N. A.; Moshkalev, S.; Nayak, S. K.; Behera, J. N.; Rout, C. S. Supercapacitors Based on Patronite–Reduced Graphene Oxide Hybrids: Experimental and Theoretical Insights. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (37), 18874–18881.
- (35) Wang, W.; Sun, Z.; Zhang, W.; Fan, Q.; Sun, Q.; Cui, X.; Xiang, B. First-Principles Investigations of Vanadium Disulfide for Lithium and Sodium Ion Battery Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (60), 54874–54879.
- (36) Yuan, J.; Wu, J.; Hardy, W. J.; Loya, P.; Lou, M.; Yang, Y.; Najmaei, S.; Jiang, M.; Qin, F.; Keyshar, K.; Ji, H.; Gao, W.; Bao, J.; Kono, J.; Natelson, D.; Ajayan, P. M.; Lou, J. Facile Synthesis of Single Crystal Vanadium Disulfide Nanosheets by Chemical Vapor Deposition for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (37), 5605–5609.
- (37) Chia, X.; Ambrosi, A.; Lazar, P.; Sofer, Z.; Pumera, M. Electrocatalysis of Layered Group 5 Metallic Transition Metal Dichalcogenides (MX₂, M = V, Nb, and Ta; X = S, Se, and Te). *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (37), 14241–14253.
- (38) Milan Vůjtek; Jiří Tuček; Lucie Kolářová; Jana Havláková; Zdeněk Baďura. *Základy Nanotechnologie I*; 2020.
- (39) Bosi, M. Growth and Synthesis of Mono and Few-Layers Transition Metal Dichalcogenides by Vapour Techniques: A Review. *RSC Adv.* **2015**, *5* (92), 75500–75518.
- (40) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139).
- (41) Chen, P.; Zhang, Z.; Duan, X.; Duan, X. Chemical Synthesis of Two-Dimensional Atomic Crystals, Heterostructures and Superlattices. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (9), 3129–3151.
- (42) Ji, Q.; Li, C.; Wang, J.; Niu, J.; Gong, Y.; Zhang, Z.; Fang, Q.; Zhang, Y.; Shi, J.; Liao, L.; Wu, X.; Gu, L.; Liu, Z.; Zhang, Y. Metallic Vanadium Disulfide Nanosheets as a Platform Material for Multifunctional Electrode Applications. *Nano Lett.* **2017**, *17* (8), 4908–4916.
- (43) Zhang, Z.; Yang, P.; Hong, M.; Jiang, S.; Zhao, G.; Shi, J.; Xie, Q.; Zhang, Y. Recent Progress in the Controlled Synthesis of 2D Metallic Transition Metal Dichalcogenides. *Nanotechnology* **2019**, *30* (18), 182002.
- (44) Jin, Z.; Shin, S.; Kwon, D. H.; Han, S.-J.; Min, Y.-S. Novel Chemical Route for Atomic Layer Deposition of MoS₂ Thin Film on SiO₂/Si Substrate. *Nanoscale* **2014**, *6* (23), 14453–14458.

- (45) Nikonov, K. S.; Brekhovskikh, M. N.; Egorysheva, A. V.; Menshchikova, T. K.; Fedorov, V. A. Chemical Vapor Transport Growth of Vanadium(IV) Selenide and Vanadium(IV) Telluride Single Crystals. *Inorg. Mater.* **2017**, *53* (11), 1126–1130.
- (46) Bonilla, M.; Kolekar, S.; Ma, Y.; Diaz, H. C.; Kalappattil, V.; Das, R.; Eggers, T.; Gutierrez, H. R.; Phan, M.-H.; Batzill, M. Strong Room-Temperature Ferromagnetism in VSe₂ Monolayers on van Der Waals Substrates. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13* (4), 289–293.
- (47) Duvjir, G.; Choi, B. K.; Jang, I.; Ulstrup, S.; Kang, S.; Thi Ly, T.; Kim, S.; Choi, Y. H.; Jozwiak, C.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Park, J.-G.; Sankar, R.; Kim, K.-S.; Kim, J.; Chang, Y. J. Emergence of a Metal–Insulator Transition and High-Temperature Charge-Density Waves in VSe₂ at the Monolayer Limit. *Nano Lett.* **2018**, *18* (9), 5432–5438.
- (48) Andrew R. Barron. *Chemistry of Electronic Materials*; 2009.
- (49) Christopher J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition*, 2004th ed.
- (50) Kryachko, E. S.; Ludeña, E. V. Density Functional Theory: Foundations Reviewed. *Phys. Rep.* **2014**, *544* (2), 123–239.
- (51) Matochová, D. Povaha vazby C-F u fluorovaných grafenů. 2017.
- (52) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (53) Perdew, J. P.; Yue, W. Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8800–8802.
- (54) Becke, A. D. Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (8), 4524–4529.
- (55) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (56) University of Vienna. VASP <https://cmp.univie.ac.at/research/vasp/>
- (57) Li, J.; Zhao, B.; Chen, P.; Wu, R.; Li, B.; Xia, Q.; Guo, G.; Luo, J.; Zang, K.; Zhang, Z.; Ma, H.; Sun, G.; Duan, X.; Duan, X. Synthesis of Ultrathin Metallic MTe₂ (M = V, Nb, Ta) Single-Crystalline Nanoplates. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (36), 1801043.
- (58) Gao, D.; Xue, Q.; Mao, X.; Wang, W.; Xu, Q.; Xue, D. Ferromagnetism in Ultrathin VS₂ Nanosheets. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (37), 5909–5916.
- (59) Kozbial, A.; Li, Z.; Conaway, C.; McGinley, R.; Dhingra, S.; Vahdat, V.; Zhou, F.; D’Urso, B.; Liu, H.; Li, L. Study on the Surface Energy of Graphene by Contact Angle Measurements. *Langmuir* **2014**, *30* (28), 8598–8606.
- (60) Cunningham, G.; Lotya, M.; Cucinotta, C. S.; Sanvito, S.; Bergin, S. D.; Menzel, R.; Shaffer, M. S. P.; Coleman, J. N. Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3468–3480.
- (61) Bastos, C. M. O.; Besse, R.; Da Silva, J. L. F.; Sipahi, G. M. Ab Initio Investigation of Structural Stability and Exfoliation Energies in Transition Metal Dichalcogenides Based on Ti-, V-, and Mo-Group Elements. *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3* (4), 044002.

- (62) Kang, J.; Tongay, S.; Li, J.; Wu, J. Monolayer Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Band Bowing. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (14), 143703.
- (63) Huang, B.; Yoon, M.; Sumpter, B. G.; Wei, S.-H.; Liu, F. Alloy Engineering of Defect Properties in Semiconductors: Suppression of Deep Levels in Transition-Metal Dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (12), 126806.
- (64) Yang, J.-H.; Yakobson, B. I. Unusual Negative Formation Enthalpies and Atomic Ordering in Isovalent Alloys of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (5), 1547–1555.
- (65) Komsa, H.-P.; Krasheninnikov, A. V. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (23), 3652–3656.
- (66) Gan, L.-Y.; Zhang, Q.; Zhao, Y.-J.; Cheng, Y.; Schwingenschlögl, U. Order-Disorder Phase Transitions in the Two-Dimensional Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Alloys $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{X}_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$ and Te). *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 6691.
- (67) Wong, P. K. J.; Zhang, W.; Zhou, J.; Bussolotti, F.; Yin, X.; Zhang, L.; N'Diaye, A. T.; Morton, S. A.; Chen, W.; Goh, J.; de Jong, M. P.; Feng, Y. P.; Wee, A. T. S. Metallic 1T Phase, 3d1 Electronic Configuration and Charge Density Wave Order in Molecular Beam Epitaxy Grown Monolayer Vanadium Ditelluride. *ACS Nano* **2019**, *13* (11), 12894–12900.
- (68) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS_2 Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5308–5309.