

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 538.91

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-40-45>

Поступило в редакцию 06.01.2021

Received 06.01.2021

**А. В. Кривошеева<sup>1</sup>, В. Л. Шапошников<sup>1</sup>, В. Е. Борисенко<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Российская Федерация***ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ РЕШЕТКИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ  
МОНОСЛОЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА***(Представлено академиком В. А. Лабуновым)*

**Аннотация.** Методами теоретического моделирования определены возможности и условия модификации ширины запрещенной зоны и характера межзонных переходов при воздействии сжимающих и растягивающих напряжений на кристаллическую решетку дисульфида молибдена мономолекулярной толщины. Показано, что в зависимости от направления и величины возникающей деформации решетки материал может быть как прямозонным, так и непрямозонным полупроводником, и определены условия таких трансформаций. Результаты свидетельствуют о потенциальной возможности применения монослоев дисульфида молибдена в нанoeлектронных приборах нового поколения с управляемым направлением движения носителей заряда.

**Ключевые слова:** дисульфид молибдена, монослой, зонная структура, ширина запрещенной зоны, деформация, напряжения

**Для цитирования.** Кривошеева, А. В. Влияние деформаций решетки на электронную структуру монослоя дисульфида молибдена / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 1. – С. 40–45. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-40-45>

**Anna V. Krivosheeva<sup>1</sup>, Victor L. Shaposhnikov<sup>1</sup>, Victor E. Borisenko<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation***INFLUENCE OF LATTICE DEFORMATIONS ON THE ELECTRONIC STRUCTURE  
OF THE MOLYBDENUM DISULFIDE MONOLAYER***(Communicated by Academician Vladimir A. Labunov)*

**Abstract.** The possibilities and conditions for modifying the band gap and the behavior of interband transitions under compressive and tensile strains in the crystal lattice of a molybdenum disulfide monolayer have been determined by theoretical modeling. It is shown that depending on the value and direction of the strains the compound may be a direct-gap or indirect-gap semiconductor, and the conditions for such transformations are determined. The results demonstrate a potential use of the molybdenum disulfide monolayer in nanoelectronic devices of new generation in which controlled transport of charge carriers is possible.

**Keywords:** molybdenum disulfide, monolayer, band structure, band gap, deformation, strains

**For citation.** Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Influence of lattice deformations on the electronic structure of the molybdenum disulfide monolayer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 1, pp. 40–45 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-40-45>

**Введение.** После открытия графена в 2004 г. материалы атомарной толщины, слои в которых связаны между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса, стали привлекать к себе повышенное внимание, что объясняется их уникальными свойствами и перспективами использования в нанoeлектронике [1]. К таким материалам относятся бинарные халькогениды переходных металлов, а также графеноподобные материалы. Подобные соединения могут применяться для создания полевых транзисторов, они обладают структурной стабильностью и высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре, которая для полевого транзистора на диэлектриче-

ских подложках может достигать значения  $200 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , что сопоставимо со значениями, полученными для кремниевых тонких пленок и графеновых нанолент [2]. Имеются сведения об успешном создании структур из отдельных слоев дихалькогенидов, исследованы их оптическое поглощение и фотопроводимость и показана перспективность их применения в оптоэлектронных устройствах [3]. Монослой дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) уже применяются для изготовления маломощных полевых транзисторов [2], логических схем [4] и фототранзисторов [5].  $\text{MoS}_2$  является одним из самых стабильных слоистых дихалькогенидов [2]. Установлено, что ширина запрещенной зоны монослоя  $\text{MoS}_2$ , являющегося прямозонным полупроводником, при приложении двухосного напряжения уменьшается, причем уже при относительно малых деформациях кристаллической решетки ( $\sim 2\%$ )  $\text{MoS}_2$  трансформируется в непрямозонный полупроводник [6].

Для использования подобных материалов в нанoeлектронике должна существовать возможность направленной модификации их ширины запрещенной зоны. С этой целью нами уже проводились исследования влияния дефектов, таких как примеси и вакансии как в отдельных слоях дихалькогенидов, так и в гетероструктурах на их основе, а также различного взаимного расположения слоев в них [7–9]. Другой возможностью, позволяющей изменять свойства двумерных структур, является деформация их кристаллической решетки. В зависимости от направления прикладываемого воздействия в решетке возникают сжимающие либо растягивающие напряжения, что может приводить к появлению у этих материалов металлических свойств [10], трансформации прямозонного полупроводника в непрямозонный и наоборот [10; 11], а также к возникновению магнитных свойств, как это описано в [11] для слоя  $\text{MoS}_2$  с дефектами. В настоящем сообщении мы приводим новые данные по теоретическому моделированию изменения ширины запрещенной зоны и характера межзонных переходов в монослоях дисульфида молибдена при воздействии на его кристаллическую решетку сжимающих и растягивающих напряжений.

**Материалы и методы исследования.** Элементарная ячейка  $\text{MoS}_2$  в гексагональной фазе 2H (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) состоит из двух слоев атомов серы, между которыми расположены атомы молибдена (рис. 1). Здесь  $Z$  обозначает параметр, величина которого варьировалась для реализации эффекта воздействия сжимающего либо растягивающего напряжения.

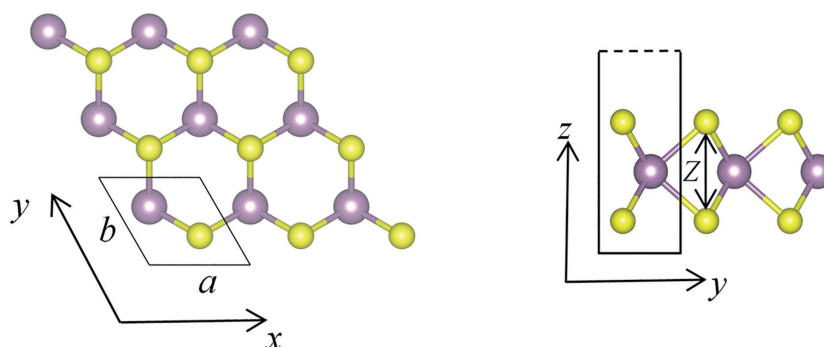


Рис. 1. Ячейка  $1 \times 1$  дисульфида молибдена. Большие темные шары – атомы молибдена; маленькие светлые шары – атомы серы. Сплошной линией показана элементарная ячейка без учета вакуума

Fig. 1.  $1 \times 1$  unit cell of molybdenum disulfide. Large dark balls – atoms of molybdenum, small light balls are sulfur atoms. The solid line shows the unit cell without vacuum layer

Трансляционная ячейка, использовавшаяся в процессе моделирования, соответствовала примитивной ячейке и имела размерность  $1 \times 1$ . Толщина слоя вакуума, разделяющего слои для исключения взаимодействия между ними, составляла  $15 \text{ \AA}$ . Расстояние  $Z$  меняли с шагом  $0,01 \text{ \AA}$  либо  $0,02 \text{ \AA}$ , при этом угол  $\angle \text{S–Mo–S}$  сохранялся постоянным.

Оптимизацию расположения атомов в кристаллической решетке осуществляли в рамках теории функционала плотности с использованием приближения PAW-PBE [12], реализованного в программном коде VASP [13]. Энергия отсечки, которую определяет параметр ENCUT, имела значение  $340 \text{ эВ}$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли линейным методом тетраэдров

по сетке из  $12 \times 12 \times 1$  точек с центром в  $\Gamma$ -точке. Изменение позиций атомов прекращали, когда силы, действующие на них, становились менее  $1 \text{ мэВ}/\text{\AA}$ .

**Результаты и их обсуждение.** В начале исследования проводилось варьирование параметров постоянных решеток  $a(b)$  с шагом в  $0,01 \text{ \AA}$  для определения значения, при котором полная энергия системы имеет минимум, что соответствует ненапряженной кристаллической решетке. Для всех рассмотренных значений постоянных решеток с целью воссоздания эффекта напряжения в решетке параметр  $Z$  меняли в выбранном для конкретного случая диапазоне. Для ненапряженной решетки  $\text{MoS}_2$  были получены следующие значения: параметр решетки  $a = 3,18 \text{ \AA}$  (экспериментальное значение параметра решетки объемного  $\text{MoS}_2$   $a = 3,16 \text{ \AA}$  [14]), при этом минимальное значение  $Z = 3,13 \text{ \AA}$ . Далее определяли локальные минимумы энергии в системе, меняя параметр решетки  $\text{MoS}_2$   $a$  от  $3,15$  до  $3,23 \text{ \AA}$ , параметр  $Z$  – от  $3,06$  до  $3,20 \text{ \AA}$ . Рассчитанные электронные зонные диаграммы монослоя  $\text{MoS}_2$  представлены на рис. 2. Ширина запрещенной зоны в ненапряженном монослое  $\text{MoS}_2$  составляет  $1,69 \text{ эВ}$ , материал является прямозонным, первый прямой переход расположен в точке К (рис. 2, *a*), что согласуется с результатами экспериментальных наблюдений прямого перехода с величиной порядка  $1,8 \text{ эВ}$  [15] и теоретических расчетов, дающих значение  $1,72 \text{ эВ}$  [6]. Растяжение вдоль оси  $z$  с одновременным уменьшением параметра  $a$  приводит к смещению минимума зоны проводимости из точки К в направлении К– $\Gamma$  (точка К'), полупроводник становится непрямозонным. При  $a = 3,15 \text{ \AA}$  и  $Z = 3,20 \text{ \AA}$  ширина запрещенной зоны увеличивается до  $1,83 \text{ эВ}$  (рис. 2, *b*); сжатие решетки в направлении оси  $z$  до  $Z = 3,06 \text{ \AA}$  уменьшает ширину запрещенной зоны до  $1,66 \text{ эВ}$ . При растяжении параметра решетки  $a$  до  $3,23 \text{ \AA}$  уменьшение параметра  $Z$  до  $3,06 \text{ \AA}$  приводит к соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны до  $1,24 \text{ эВ}$ . При этом соединение становится непрямозонным, минимум зоны проводимости остается в точке К, тогда как максимум валентной зоны смещается в точку  $\Gamma$  (рис. 2, *c*). Интересно, что при увеличении  $Z$  до  $3,20 \text{ \AA}$  материал восстанавливает прямозонный характер с переходом в точке К,  $E_g = 1,59 \text{ эВ}$ .

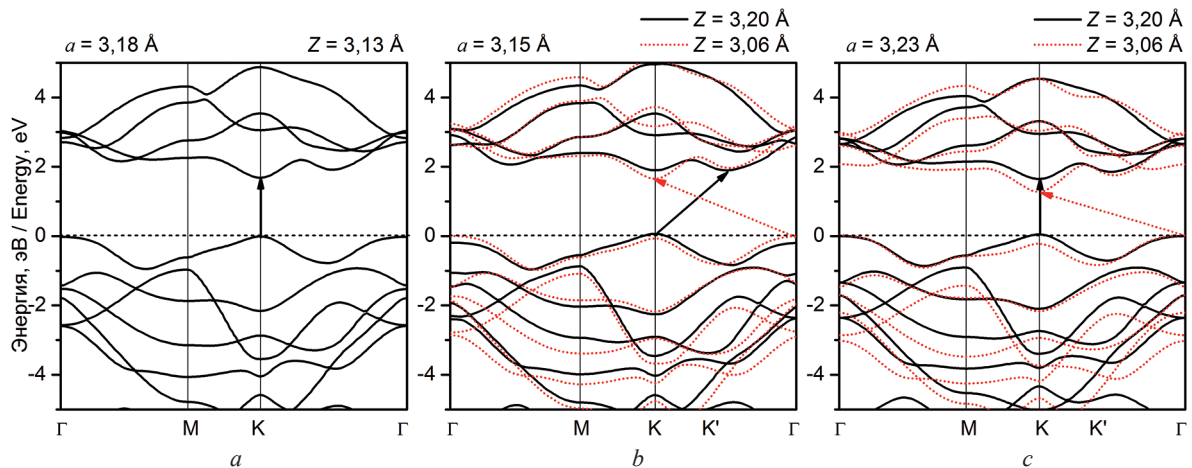
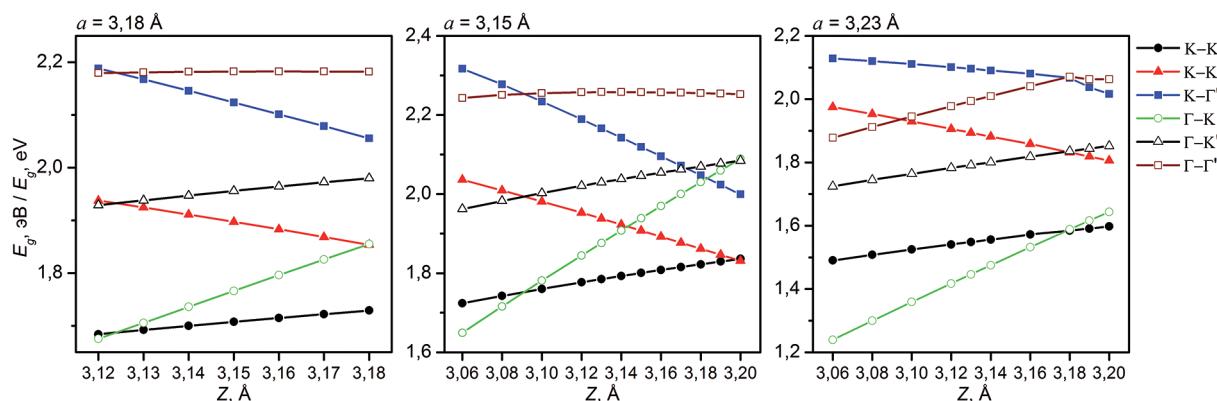


Рис. 2. Электронная зонная структура монослоя  $\text{MoS}_2$  с недеформированной (*a*) и деформированной (*b*, *c*) кристаллической решеткой. Ноль на шкале энергии соответствует положению максимума валентной зоны

Fig. 2. The electronic band structure of the  $\text{MoS}_2$  monolayer without deformation (*a*) and with deformation (*b*, *c*) of the crystal lattice. Zero on the energy scale corresponds to the valence band maximum

На рис. 3 представлены зависимости изменения величин основных переходов  $\text{MoS}_2$  под воздействием сжимающих и растягивающих напряжений для трех различных значений параметра  $a$ . Здесь диапазон изменений параметра  $Z$  в каждом случае определялся в соответствии с поведением первого прямого перехода К–К. На представленных графиках можно наблюдать трансформацию характера переходов по мере превращения прямозонного материала в непрямозонный. Очевидно, что как увеличение, так и уменьшение параметра  $Z$  может приводить к доминированию непрямого перехода, при этом происходит смещение как максимума валентной зоны, так и минимума зоны проводимости.

Рис. 3. Изменение межзонных переходов  $\text{MoS}_2$  под воздействием деформации кристаллической решеткиFig. 3.  $\text{MoS}_2$  band gap values and their changes under deformation of the crystal lattice

Полученные данные говорят о том, что регулируя величину и направление прикладываемых напряжений, за счет смещения положения минимумов и максимумов зон и соответственного изменения характера переходов можно управлять направлением движения носителей заряда в кристаллической решетке  $\text{MoS}_2$ , что позволит проектировать концептуально новые электронные устройства на его основе.

**Заключение.** Компьютерным моделированием из первых принципов определено влияние деформации кристаллической решетки монослоя  $\text{MoS}_2$  на его электронную зонную структуру. Установлено, что к превращению прямозонного полупроводника в непрямозонный и обратно могут приводить как сжимающие, так и растягивающие напряжения, возникающие в его кристаллической решетке. Найденные условия таких трансформаций расширяют возможности проектирования новых электронных устройств на основе рассмотренного материала.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках международного гранта по программе стипендий Словацкой академии наук, а также задания Государственной научной программы «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (Физматтех). Авторы также выражают признательность профессору I. Štich и коллегам K. Tokár и J. Brndiar за постановку задачи, ценные советы и обсуждение полученных результатов. В. Е. Борисенко благодарит Программу повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ за частичную финансовую поддержку выполненных исследований.

**Acknowledgments.** This work was supported by the Slovak Academy of Sciences National Scholarship Programme and State Scientific Program of the Republic of Belarus “Material physics, novel materials and technologies”. Authors are grateful to Prof. I. Štich and colleagues K. Tokár and J. Brndiar for their help, valuable advices and fruitful discussions. V. E. Borisenko acknowledges the partial financial support of the “Improving of the Competitiveness” Program of the National Research Nuclear University MEPhI – Moscow Engineering Physics Institute.

### Список использованных источников

1. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306, N 5696. – P. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. Single-layer  $\text{MoS}_2$  transistors / B. Radisavljevic [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 6, N 3. – P. 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
3. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer  $\text{MoS}_2$  / T. Korn [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99, N 10. – Art. 102109 (1–3). <https://doi.org/10.1063/1.3636402>
4. Radisavljevic, B. Integrated circuits and logic operations based on single-layer  $\text{MoS}_2$  / B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, A. Kis // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, N 12. – P. 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>
5. Single-layer  $\text{MoS}_2$  phototransistors / Z. Yin [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6, N 1. – P. 74–80. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>
6. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of  $\text{MoS}_2$  / E. Scalise [et al.] // *Nano Research*. – 2012. – Vol. 5, N 1. – P. 43–48. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0183-0>
7. Band gap modifications of two-dimensional defected  $\text{MoS}_2$  / A. V. Krivosheeva [et al.] // *Int. J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 12, N 8/9. – P. 654–662. <https://doi.org/10.1504/ijnt.2015.068886>

8. Shaposhnikov, V. L. Impact of defects on electronic properties of heterostructures constructed from monolayers of transition metal dichalcogenides / V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko // *Phys. Status Solidi B*. – 2019. – Vol. 256, N 5. – Art. 1800355 (1–7). <https://doi.org/10.1002/pssb.201800355>
9. Energy band gap tuning in Te-doped WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterostructures / A. V. Krivosheeva [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55, N 23. – P. 9695–9702. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04485-x>
10. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te) / W. S. Yun [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85, N 3. – Art. 033305 (1–5). <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.033305>
11. Strain-induced magnetism in MoS<sub>2</sub> monolayer with defects / P. Tao [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115, N 5. – Art. 054305. <https://doi.org/10.1063/1.4864015>
12. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, N 18. – P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
13. Kresse G., Furthmüller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54, N 16. – P. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
14. Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. I. Band-structure calculations and photoelectron spectroscopy / R. Coehoorn [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1987. – Vol. 35, N 12. – P. 6195–6202. <https://doi.org/10.1103/physrevb.35.6195>
15. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor / K. F. Mak [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105, N 13. – Art. 136805 (1–4). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.105.136805>

## References

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, no. 3, pp. 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
3. Korn T., Heydrich S., Hirmer M., Schmutzler J., Schüller C. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, no. 10, art. 102109 (1–3). <https://doi.org/10.1063/1.3636402>
4. Radisavljevic B., Whitwick M. B., Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, no. 12, pp. 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>
5. Yin Z., Li H., Li H., Jiang L., Shi Yu., Sun Yi., Lu G., Zhang Q., Chen X., Zhang H. Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 1, pp. 74–80. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>
6. Scalise E., Houssa M., Pourtois G., Afanas'ev V., Stesmans A. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS<sub>2</sub>. *Nano Research*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 43–48. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0183-0>
7. Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E., Lazzari J.-L., Skorodumova N. V., Tay B. K. Band gap modifications of two-dimensional defected MoS<sub>2</sub>. *International Journal of Nanotechnology*, 2015, vol. 12, no. 8/9, pp. 654–662. <https://doi.org/10.1504/ijnt.2015.068886>
8. Shaposhnikov V. L., Krivosheeva A. V., Borisenko V. E. Impact of defects on electronic properties of heterostructures constructed from monolayers of transition metal dichalcogenides. *Physica Status Solidi B*, 2019, vol. 256, no. 5, art. 1800355 (1–7). <https://doi.org/10.1002/pssb.201800355>
9. Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E., Lazzari J.-L. Energy band gap tuning in Te-doped WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterostructures. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, no. 23, pp. 9695–9702. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04485-x>
10. Yun W. S., Han S. W., Hong S. C., Kim I. G., Lee J. D. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te). *Physical Review B*, 2012, vol. 85, no. 3, art. 033305(1–5). <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.033305>
11. Tao P., Guo H., Yang T., Zhang Z. Strain-induced magnetism in MoS<sub>2</sub> monolayer with defects. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, no. 5, art. 054305. <https://doi.org/10.1063/1.4864015>
12. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
13. Kresse G., Furthmüller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
14. Coehoorn R., Haas C., Dijkstra J., Flipse C. J. F., de Groot R. A., Wold A. Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. I. Band-structure calculations and photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 1987, vol. 35, no. 12, pp. 6195–6202. <https://doi.org/10.1103/physrevb.35.6195>
15. Mak K. F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T. F. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 2010, vol. 105, no. 13, art. 136805 (1–4). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.105.136805>

**Информация об авторах**

*Кривошеева Анна Владимировна* – д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krivosheeva@bsuir.by.

*Шапошников Виктор Львович* – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shaposhnikov@bsuir.by.

*Борисенко Виктор Евгеньевич* – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borisenko@bsuir.by.

**Information about the authors**

*Krivosheeva Anna V.* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading researcher. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krivosheeva@bsuir.by.

*Shaposhnikov Victor L.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading researcher. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shaposhnikov@bsuir.by.

*Borisenko Victor E.* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borisenko@bsuir.by.