

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР ИЗ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

А.В. КРИВОШЕЕВА, В.Л. ШАПОШНИКОВ, А.Ю. АЛЕКСЕЕВ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 8 ноября 2016

Методами из первых принципов проведено компьютерное моделирование электронных спектров гетероструктур, сформированных из отдельных слоев двумерных кристаллов  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$ . Предложены два варианта взаимного расположения слоев. Исследована модификация свойств таких гетероструктур в зависимости от наличия в них примесей и дефектов.

*Ключевые слова:* двумерные кристаллы, дихалькогениды тугоплавких металлов, электронная структура, примесь замещения, вакансия.

### Введение

Для создания современных электронных приборов и структур требуются новые перспективные материалы, к которым относятся  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  – двумерные полупроводниковые дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ), которые могут быть сформированы с различным числом слоев вплоть до одного монослоя, что позволяет применять их для изготовления маломощных полевых транзисторов [1], логических схем [2] и фототранзисторов [3–7]. В последние годы однослойные материалы вызывают большой интерес из-за их оптических свойств и перспектив использования в нанофотонике [8]. В объемном состоянии  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  являются непрямозонными полупроводниками [9, 10], однако в монослоях некоторых ДТМ наблюдается доминирование первого прямого перехода [11], что может быть использовано в новых оптоэлектронных приборах и датчиках. Когда к одному монослою добавляется второй из того же самого дихалькогенида, система становится непрямозонной [12], однако после совмещения слоев различных ДТМ возможна ситуация, когда прямой переход становится преобладающим [13]. Для некоторых таких геометрий чередование слоев может привести к образованию объемного гибридного кристалла с прямым переходом [12]. Подобные двумерные слоистые системы могут быть созданы путем послойного наложения уже сформированных мономолекулярных слоев или их послойного химического осаждения из газовой фазы [13].

С целью установления фундаментальных электронных свойств структур из слоистых гетерогенных двумерных кристаллов  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  и влияния дефектов на них авторами проведено моделирование следующих вариантов взаимного расположения слоев: 1 слой  $\text{MoSe}_2$  над слоем  $\text{MoS}_2$ ; 1 слой  $\text{WS}_2$  над слоем  $\text{MoS}_2$ ; 1 слой  $\text{WSe}_2$  над слоем  $\text{WS}_2$ ; 1 слой  $\text{WSe}_2$  над слоем  $\text{MoSe}_2$ , при этом атомы верхнего слоя располагали над атомами нижнего слоя либо с соблюдением зеркальной симметрии относительно плоскости слоев, либо со смещением друг относительно друга аналогично тому, как это имеет место в объемном материале.

### Методика исследования и результаты

Трансляционная ячейка для всех структур имела размерность  $2 \times 2$ , расположение атомов соответствовало гексагональной структуре, толщину слоя вакуума, разделяющего

двухслойные структуры для исключения взаимодействия между ними, выбирали равной 15 Å, расстояние между слоями до релаксации соответствовало расстоянию в структуре объемного дихалькогенида. Все расчеты проводили с использованием приближения PAW-LDA [14], реализованного в программном коде VASP [15], при этом  $4p(5p)$  электронные состояния Mo(W) рассматривали как валентные. Подобная методика уже использовалась авторами при расчете отдельных слоев MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub> [16, 17].

В процессе расчета были получены межатомные расстояния, представленные в табл. 1. Очевидно, что присутствие атома селена существенным образом увеличивает расстояния между атомами, тогда как присутствие атома вольфрама на месте атома молибдена практически не изменяет межатомные расстояния. Взаимное расположение слоев не влияет на расстояние между атомами внутри слоя. Замещение атома халькогена атомом Те существенно увеличивает расстояние как между атомом Те и атомом металла, так и атомом халькогена.

Таблица 1. Расстояния (Å) между атомом металла (Me) и атомом халькогена (X) для бездефектных структур, а также атомом примеси (Te) и атомами металла и халькогена в исследованных гетероструктурах

–	MoS <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub>		MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>		WS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub>		MoSe <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub>	
бездефектные структуры								
–	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>
Me-X	2,39	2,49	2,39	2,39	2,40	2,50	2,50	2,51
структуры с примесью								
Te-Me	2,72	2,71	2,71	2,72	2,73	2,71	2,71	2,72
Te-X	3,29	3,27	3,23	3,23	3,29	3,27	3,33	3,33

На рис. 1, *а* представлены электронные зонные структуры для зеркального расположения слоев MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> и MoSe<sub>2</sub>. Установлено, что в структуре MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> переход является прямым и расположен в точке К. Его величина составляет 0,96 эВ. В структуре MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> переход является непрямым, имеет величину 1,51 эВ и расположен между точками Г и К. В WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> прямой переход находится в точке К и имеет величину 1,05 эВ. В структуре MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> переход становится непрямым и имеет значение 1,38 эВ, поскольку минимум зоны проводимости сдвигается из точки К в направлении точки М.

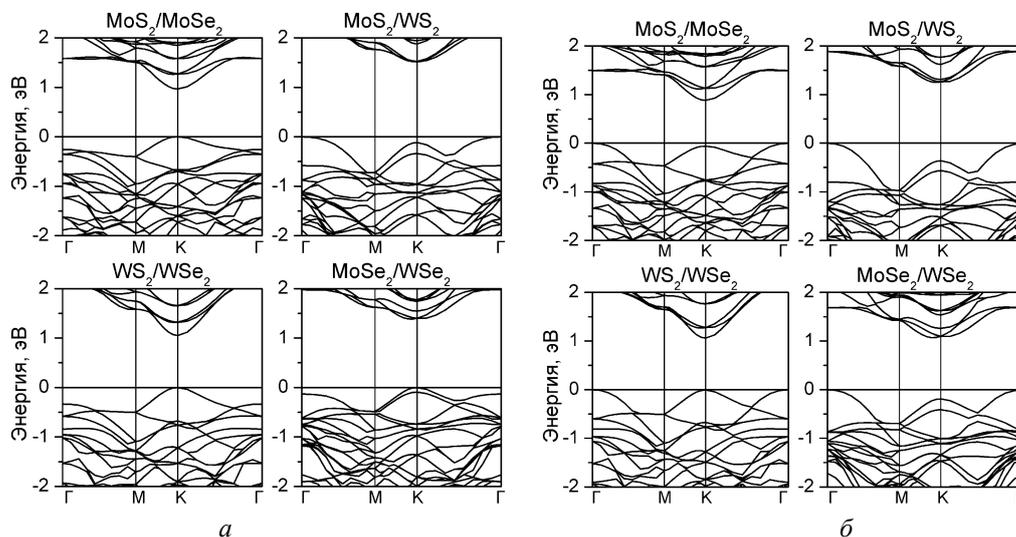


Рис. 1. Электронные зонные структуры слоистых двумерных кристаллов MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> в случае зеркального расположения слоев (*а*) и расположения слоев со смещением (*б*). Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Из анализа электронных структур конфигураций со смещением слоев (рис.1, *б*) очевидно, что исследуемые слоистые кристаллы сохраняют полупроводниковые свойства, однако доминирующим становится непрямым переход, расположенный между точками Г и К в MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> с величиной 0,88 эВ. В MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> переход расположен между точкой Г и направлением М-К и имеет величину 1,25 эВ. В WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> переход расположен между точкой Г и К с величиной 1,06 эВ. В MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> переход расположен между точкой Г и М-К и имеет

величину 1,07 эВ. Также можно сделать вывод, что в дисперсии зон прослеживается взаимное влияние зон от отдельных слоев.

На рис. 2 представлены полные плотности электронных состояний (ПЭС) для двух вариантов взаимного расположения слоев. Очевиден общий характер распределения плотностей для всех рассмотренных материалов и их несущественное изменение в зависимости от взаимной ориентации слоев.

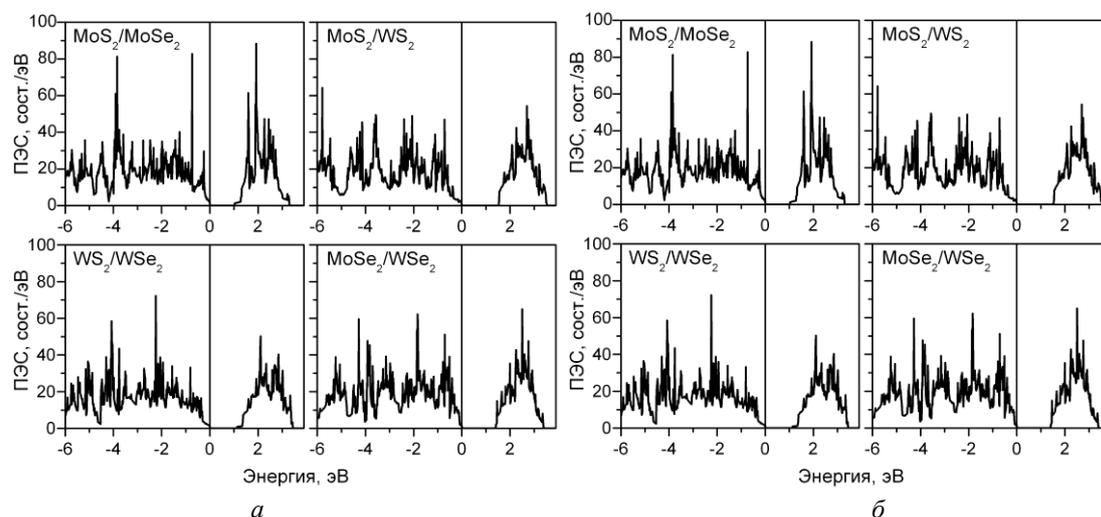


Рис. 2. Полные ПЭС в слоистых двумерных кристаллах  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  при зеркальном расположении слоев (а) и при расположении слоев со смещением (б)

На рис. 3 представлены парциальные плотности электронных состояний на примере структуры  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  для варианта зеркального расположения слоев (а) и расположения слоев со смещением (б). Проведенный анализ парциальных ПЭС для всех исследованных структур показал, что состояния вблизи уровня Ферми в соединениях определяются  $d$ -электронами атомов металла и  $s$ - и  $p$ -электронами атомов халькогена, при этом смещение слоев не оказывает влияния на орбитальный состав; изменения в основном носят количественный характер.

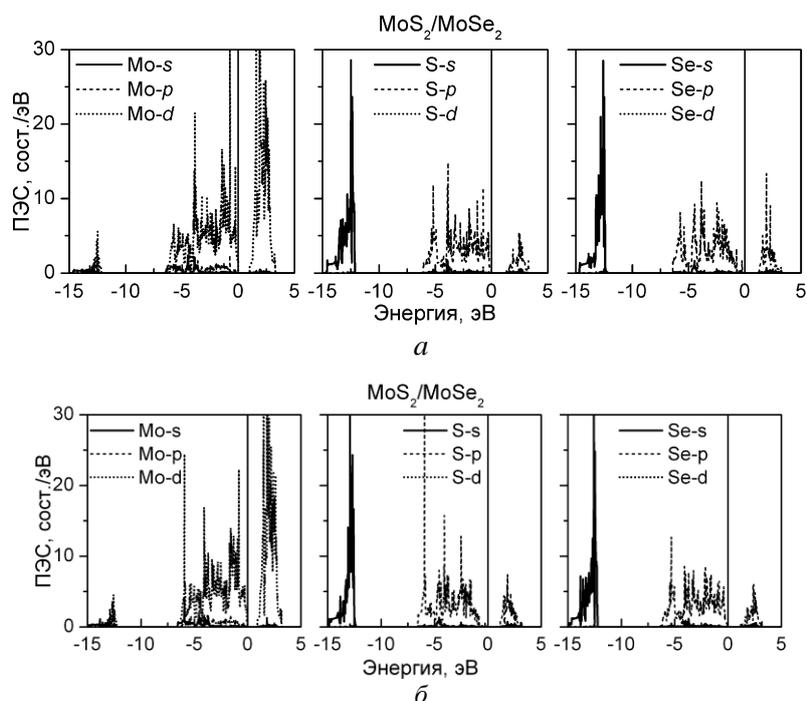


Рис. 3. Парциальные ПЭС в слоистых двумерных кристаллах  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  при зеркальном расположении слоев (а) и при расположении слоев со смещением (б)

Для того, чтобы провести анализ различий в электронных зонных структурах исследуемых конфигураций в зависимости от места расположения в них примеси и вакансий рассмотрены случаи, когда в каждом из слоев гетероструктур  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  присутствует один атом примеси замещения (рис. 4, *a*), а также случаи, когда в одном слое присутствует вакансионный дефект, а в другом – атом примеси (рис. 4, *б*). В качестве примеси был выбран элемент VI группы Те, замещающий атом серы либо селена.

В случае замещения атомов серы или селена атомами теллура все структуры становятся непрямозонными полупроводниками и имеют следующие значения энергетических зазоров ( $E_g$ ): в гетероструктуре  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$   $E_g = 0,73$  эВ и переход расположен между точками  $\Gamma$  и К; в случае  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$   $E_g = 1,003$  эВ ( $\Gamma$  и К); для  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$   $E_g = 0,93$  эВ ( $\Gamma$  и К); и для структуры, состоящей из слоев  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$   $E_g = 1,10$  эВ и переход расположен между точкой  $\Gamma$  и точкой, лежащей в направлении М-К.

При сравнении полученных зонных спектров со спектрами гетероструктур без дефектов (рис. 1) очевидно, что наличие атомов примеси приводит к снятию вырождения и расщеплению энергетических уровней в зоне проводимости, а также к сдвигу экстремумов и уменьшению ширины запрещенной зоны.

В случае отсутствия не только атома примеси, но и вакансии (рис. 4, *б*) структуры ведут себя особым образом: часть из них начинает проявлять прямозонный характер со следующими значениями энергетических переходов: в гетероструктуре  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$   $E_g = 0,39$  эВ, переход расположен в направлении между точками  $\Gamma$ -К в валентной зоне и точкой К в зоне проводимости; в случае  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$   $E_g = 0,68$  эВ, переход не прямой и расположен между точками  $\Gamma$  и К; для  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$   $E_g = 0,77$  эВ, при этом переход прямой и расположен в точке К; и для структуры, состоящей из слоев  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$   $E_g = 0,75$  эВ, переход также становится прямым в точке К. Очевидны значительные изменения в электронных спектрах по сравнению с бездефектными структурами и структурами с примесью. В валентной зоне дисперсия зон меняется существенным образом, и ширина запрещенной зоны имеет тенденцию к уменьшению по сравнению со структурой без дефектов. Наличие дополнительных уровней в запрещенной зоне можно объяснить появлением дырок вследствие образования вакансий.

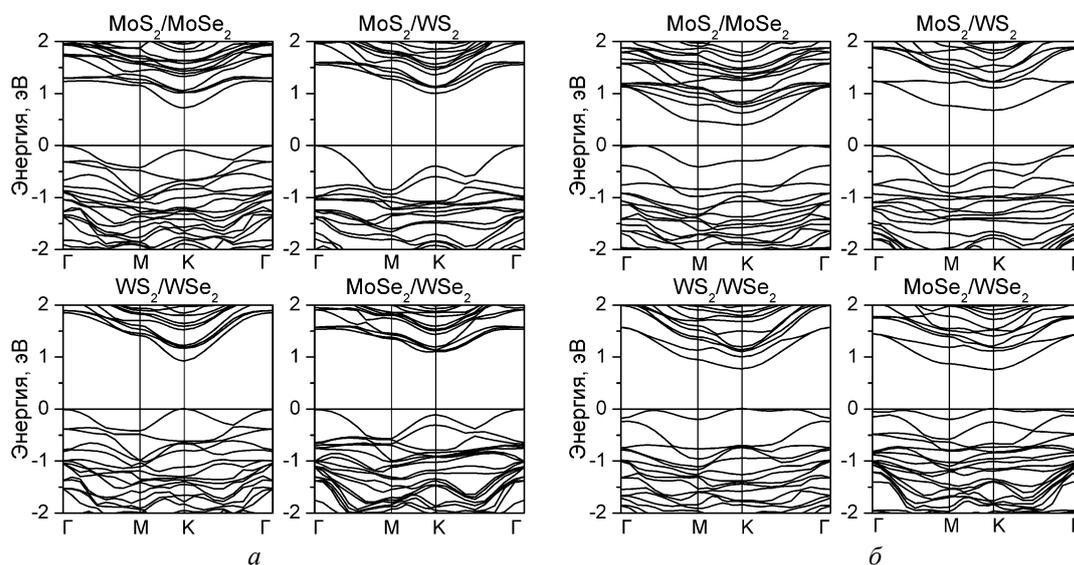


Рис. 4. Электронные зонные структуры слоистых двумерных кристаллов  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  с примесью атомов теллура (*a*) и с примесью атомов теллура и одной вакансией (*б*) для трансляционной ячейки  $2 \times 2$  при расположении слоев со смещением. Атом теллура замещает атом халькогена в каждом из слоев. Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

Полные ПЭС для конфигураций  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  с замещающей примесью атомов теллура на месте атомов халькогена для двух вариантов взаимного расположения слоев, а также с замещающей примесью атомов теллура на месте атомов халькогена в одном слое и одной вакансией в другом слое при расположении слоев со смещением представлены на рис. 5 (*a*, *б*).

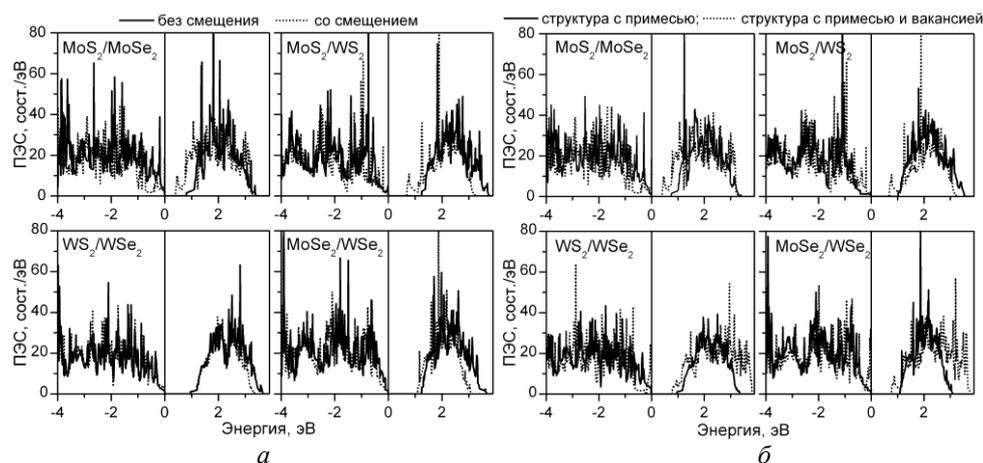


Рис. 5. Полные ПЭС в двумерных кристаллах  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  с замещающей примесью атомов теллура на месте атомов халькогена для двух вариантов взаимного расположения слоев (*a*), а также с замещающей примесью атомов теллура на месте атомов халькогена в одном слое и одной вакансией в другом слое при расположении слоев со смещением (*б*). Ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми

### Заключение

Проведено компьютерное моделирование электронных свойств гетероструктур из отдельных слоев двумерных кристаллов  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoSe}_2$ . Проанализированы различные варианты взаимного расположения слоев и установлено, что все конфигурации сохраняют полупроводниковые свойства, однако в отличие от отдельных слоев часть гетероструктур демонстрирует непрямозонный характер. Определены величины энергетических зазоров рассмотренных гетероструктур: 0,88 эВ в структуре  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ , 1,25 эВ в  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ , 1,06 эВ в  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$  и 1,07 эВ в  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  и сделан вывод о влиянии вкладов отдельных слоев гетероструктур на дисперсию энергетических зон. Установлено влияние вакансионных дефектов и примеси замещения на электронные свойства рассмотренных систем из ДТМ. Показаны перспективы управления характеристиками путем введения атомных модификаций в формируемые гетероструктуры.

*Работа финансировалась в рамках совместного проекта БРФФИ-НЦНИ № Ф15Ф-003 «Атомно-слоевое осаждение и свойства гомо- и гетероструктур из гексагональных двумерных кристаллов», а также задания программы «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» «Разработать научные основы и пути управления электронными и оптическими свойствами двумерных кристаллов полупроводников». Авторы выражают признательность д.ф.-м.н., профессору Борисенко В.Е. за помощь в работе и ценные замечания при обсуждении результатов.*

## THE INFLUENCE OF DEFECTS ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF STRUCTURES OF LAYERED DICHALCOGENIDES OF REFRACTORY METALS

A.V. KRIVOSHEEVA, V.L. SHAPOSHNIKOV, A.Yu. ALEXEEV

### Abstract

Computer modeling of the electronic structure of heterostructures made of individual layers of two-dimensional crystals of  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  and  $\text{MoSe}_2$  is performed by means of first-principles methods. Two variants of the mutual arrangement of the layers of two-dimensional crystals are suggested. Properties of such heterostructures in the presence of impurities and defects are investigated.

*Keywords:* two-dimensional crystals, dichalcogenides of refractory metals, electronic structure, substitutional impurity, vacancy.

## Список литературы

1. Radisavljevic B., Radenovic, Brivio J. et al. // Nature Nanotechnology. 2011. Vol. 6. P. 147–150.
2. Radisavljevic B., Whitwick M.B., Kis A. // ACS Nano. 2011. Vol. 5. P. 9934–9938.
3. Yin Z., Li H., Li H. et al. // ACS Nano. 2012. Vol. 6. P. 74–80.
4. Zhang Y., Ye J., Matsuhashi Y. et al. // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 1136–1140.
5. Wang H., Yu L., Lee Y.-H. et al. // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 4674–4680.
6. Popov I., Seifert G., Tománek D. // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108. P. 156802 (1-5).
7. Qiu H., Pan L., Yao Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100. P. 123104 (1-3).
8. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. Vol. 102, P. 10451–10453.
9. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry / Springer-Verlag, Berlin, 1995. 8th ed. Vol. B7.
10. Su X., Ju W., Zhang R. et al. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 18319–18325.
11. Mak K.F., Lee Ch., Hone J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 105. P. 136805 (1-4).
12. Terrones H., López-Urías F., Terrones M. // Scientific Reports. 2013. Vol. 3. P. 1549 (1 p).
13. Liu H. F., Wong S. L., Chi D. Z. // Chemical Vapor Deposition. 2015. Vol. 21, № 10-11-12. P. 241–259.
14. Ceperley D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 566–569.
15. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
16. Krivosheeva A.V. // Proceedings of International Conference Nanomeeting-2015. In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific, Singapore. 2015. P. 161–168.
17. Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al. // J. Semiconductors. 2015. Vol. 36 (12). P. 122002.