

УДК 538.958

DOI 10.25587/2222-5404-2023-20-3-42-49

Электронные и оптические свойства планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2

Е. П. Шарин ✉, *А. А. Новгородов*

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

✉ ep.sharin@s-vfu.ru

Аннотация. Полупроводниковые гетероструктуры широко используются в различных электронных приборах. Двумерные полупроводниковые гетероструктуры являются предметом изучения фундаментальной науки и представляют интерес для различных приложений в нанoeлектронике. Известно, что можно создавать как вертикальные, так и планарные гетероструктуры. В вертикальных гетероструктурах монослои уложены друг над другом и связаны друг с другом слабыми связями, называемыми вандерваальсовскими. В планарных гетероструктурах материалы совмещены вдоль слоев и атомы взаимодействуют между собой сильными ковалентными связями. Планарные гетероструктуры, в частности гетероструктура MoS_2/WS_2 , обладают более тонкой перестройкой зонной структуры, которая проявляется в наблюдаемых оптических свойствах материала. Благодаря этому материал может использоваться в электронике для создания устройств на основе дихалькогенидов переходных металлов. Более того, планарная гетероструктура имеет различные оптические свойства в зависимости от поляризации света и направления распространения световых волн. Такое поведение позволяет использовать этот материал для создания оптических и связанных с ними устройств, таких как фильтры, оптические волокна и датчики. В настоящей работе мы исследуем электронные и оптические свойства планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 на основе теории функционала плотности. Рассчитана зонная структура планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 , вычислены комплексные диэлектрические проницаемости и комплексные показатели преломления монослоев MoS_2 , WS_2 и гетероструктуры MoS_2/WS_2 .

Ключевые слова: теория функционала плотности, кристаллическая структура, двумерные материалы, планарная гетероструктура MoS_2/WS_2 , оптические свойства, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, коэффициент затухания, зонная структура.

Для цитирования: Шарин Е. П., Новгородов А. А. Электронные и оптические свойства планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 . Вестник СВФУ. 2023, Т. 20, №3. С. 42–49. DOI: 10.25587/2222-5404-2023-20-3-42-49

Electronic and Optical Properties of MoS_2/WS_2 Planar Heterostructure

E. P. Sharin ✉, *A. A. Novgorodov*

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

✉ ep.sharin@s-vfu.ru

Abstract. Semiconductor heterostructures are widely used in various electronic devices. Two-dimensional semiconductor heterostructures are the subject of study in fundamental science and are of interest for various applications in nanoelectronics. It is known that both vertical and planar heterostructures can be created. In vertical heterostructures, monolayers are stacked on top of each other and are connected to each other by weak bonds, called van der Waals bonds. In planar heterostructures, the materials are aligned along the layers and the atoms interact with each other by strong covalent bonds. Planar heterostructures, in particular, the MoS_2/WS_2 heterostructure, have a finer band structure rearrangement, which manifests itself in the observed optical properties of the material. Due to this,

© Шарин Е. П., Новгородов А. А., 2023

the material can be used in the electronics to create devices based on transition metals – typical semiconductors of such materials. Moreover, a planar heterostructure has different optical properties depending on the polarization of light and the direction of propagation of light waves. This behavior allows this material to be used to create optical and related devices such as filters, optical fibers, and sensors. In this paper we study the electronic and optical properties of the planar MoS_2/WS_2 heterostructure based on the density functional theory. The band structure of the planar MoS_2/WS_2 heterostructure is calculated, and the complex permittivities and complex refractive indices of the MoS_2 and WS_2 monolayers and the MoS_2/WS_2 heterostructure are calculated.

Keywords: density functional theory, crystal structure, two-dimensional materials, MoS_2/WS_2 planar heterostructure, optical properties, permittivity, refractive index, damping factor, band structure.

For citation: Sharin E. P., Novgorodov A. A. Electronic and Optical Properties of MoS_2/WS_2 Planar Heterostructure. 2023, Vol. 20, No. 3. Pp. 42–49. DOI: 10.25587/2222-5404-2023-20-3-42-49

Введение

Развитие в области синтеза кристаллов атомной толщины и экспериментальных методов определения различных характеристик таких кристаллов выявили возможность формирования различных гетероструктур с новыми функциональными свойствами [1, 2]. Были получены вертикальные и планарные гетероструктуры (MoS_2/WS_2 и $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$) методом химического осаждения паров элементов. Образование таких систем возможно из-за очень малой величины разницы периодов решеток таких структур. В вертикальных гетероструктурах монослои уложены друг за другом вдоль вертикальной оси и взаимодействуют друг с другом слабыми связями, называемыми ван-дер-ваальсовскими. В планарных гетероструктурах материалы совмещены вдоль слоев и атомы взаимодействуют между собой сильными ковалентными связями. Планарные двумерные гетероструктуры дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) были исследованы из-за уникальных свойств их атомарно резких соединений, квантового ограничения и возможности перестройки зонной структуры [3, 4]. Эти исследования могут быть полезны для приложений оптоэлектроники, зондирования и квантовой информации [5–11]. Следует отметить, что перестраиваемая ширина запрещенной зоны, высокая подвижность носителей тока заряда, высокое оптическое поглощение и атомарно малая толщина делают ДПМ подходящим материалом для фотодетекторов и играют решающую роль в оптоэлектронных или электронных устройствах [12]. Монослой дихалькогенида молибдена и дихалькогенида вольфрама являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны около 1,8 и 2,05 эВ, соответственно. Они обладают многими превосходными свойствами, такими как высокая подвижность электронов, низкая размерность, уникальные механические свойства и при этом представляют лист толщиной всего один атом. Однако в настоящее время стало возможным создавать двумерные материалы с разными свойствами. Такие материалы обладают особыми физическими и химическими свойствами. Современные экспериментальные установки позволяют синтезировать, создавать и вертикальные, и планарные гетероструктуры ДПМ. Такие гетероструктуры могут изменить внутренние электронные свойства и улучшить оптическое поглощение, демонстрируя новые и

конструктивные особенности [13]. Из-за ограничений экспериментальных методов свойства таких плоских гетероструктур не до конца изучены. Оптические свойства двумерных планарных гетеропереходов не были полностью охарактеризованы из-за ограниченного пространственного разрешения, которое требует применения нанооптических методов за пределами дифракционного предела.

Целью представленной работы является квантовомеханический расчет зонной структуры, комплексной диэлектрической проницаемости и коэффициентов преломления и затухания планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 .

Методика вычисления

В качестве инструмента для расчетов *ab initio* использовался программный комплекс Quantum Espresso, предназначенный для моделирования атомно-молекулярных и электронно-ядерных систем методами квантовой механики и молекулярной динамики. Взаимодействие между ионами и электронами моделируемой системы описывается с использованием псевдопотенциального подхода и метода присоединенных плоских волн. *Ab initio* моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности с использованием приближения обобщенных градиентов (GGA). Чтобы учесть взаимодействие между ионным остовом и валентными электронами, используется модель псевдопотенциала фон Барта-Кара (VBC). В разложении волновой функции учитывались плоские волны с энергиями до 816 эВ, обеспечивающие хорошую сходимость общей энергии. Выборка электронных состояний в зоне Бриллюэна аппроксимируется набором специальных k точек, соответствующих сетке Монкхорста-Парка ($12 \times 12 \times 1$) для монослоев MoS_2 и WS_2 , а также сетка Монкхорста-Парка ($9 \times 9 \times 1$) для предлагаемой планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 . Чтобы свести к минимуму взаимодействия между двумя ячейками, эта гетероструктура суперъчейки разделена вакуумным буферным пространством 20 Å в направлении z , которое перпендикулярно плоскости гетерослоя. Равновесная структура определяется минимизацией полной энергии по отношению к параметрам решетки, а внутренние параметры структуры оптимизируются с помощью силы Гельмана-Фейнмана. Процесс минимизации проводился до тех пор, пока остаточные силы на атомах не падали ниже 0,003 эВ/Å.

Результаты и обсуждения

Монослои MoS_2 и WS_2 образуют гексагональные решетки. Постоянные решетки монослоев MoS_2 и WS_2 $a_{\text{MoS}_2} = 3,16 \text{ Å}$ и $a_{\text{WS}_2} = 3,15 \text{ Å}$, соответственно. Несоответствие кристаллических решеток обеих структур минимально, поэтому они идеально подходят для формирования планарной гетероструктуры. Планарные гетероструктуры образованы из двумерных материалов путем совмещения их вдоль слоев. В этой работе мы рассматриваем гетероструктуру, размер суперъчейки которой равен 3×3 . На рис. 1 показаны возможные кристаллические структуры гетероструктуры MoS_2/WS_2 с суперъчейкой 3×3 . Согласно классификации, эти структуры обозначаются как $(\text{MoS}_2)_2/(\text{WS}_2)_1$ и $(\text{MoS}_2)_1/(\text{WS}_2)_2$, соответственно [14]. Все расчеты мы проводим для гетероструктуры $(\text{MoS}_2)_2/(\text{WS}_2)_1$.

На рис. 2 показана вычисленная электронная зонная структура планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 . Монослои MoS_2 и WS_2 – это прямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,8 эВ и 2,0 эВ, соответственно. Из рис. 2 видно, что планарная гетероструктура MoS_2/WS_2 – это непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны примерно 0,49 эВ.

Для сравнительного исследования оптических свойств монослоев MoS_2 , WS_2 и планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 мы исходим из вычислений комплексных диэлектрических проницаемостей [15]. Зная эти величины, мы рассчитали коэффициенты

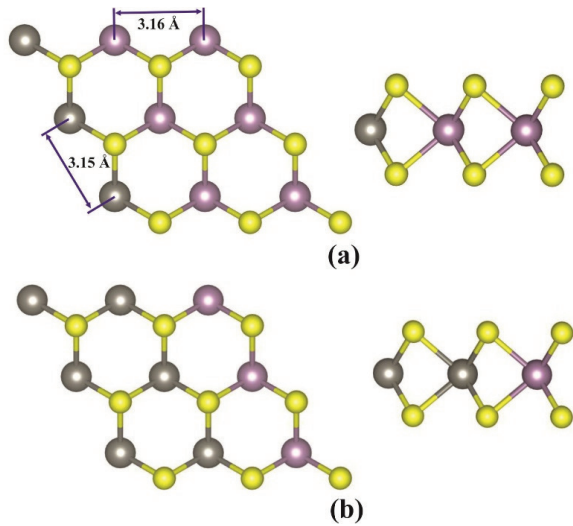


Рис. 1. Возможные кристаллические структуры планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 с суперячейкой размером 3×3 : (a) - $(\text{MoS}_2)_2/(\text{WS}_2)_1$ и (b) - $(\text{MoS}_2)_1/(\text{WS}_2)_2$. Фиолетовые шары – атомы Mo, серые – атомы W и желтые шары – атомы S

Fig. 1. Possible crystal structure of planar MoS_2/WS_2 heterostructure with a 3×3 supercell: (a) - $(\text{MoS}_2)_2/(\text{WS}_2)_1$ and (b) - $(\text{MoS}_2)_1/(\text{WS}_2)_2$. Violet balls – Mo atoms, gray – W atoms, yellow – S atoms

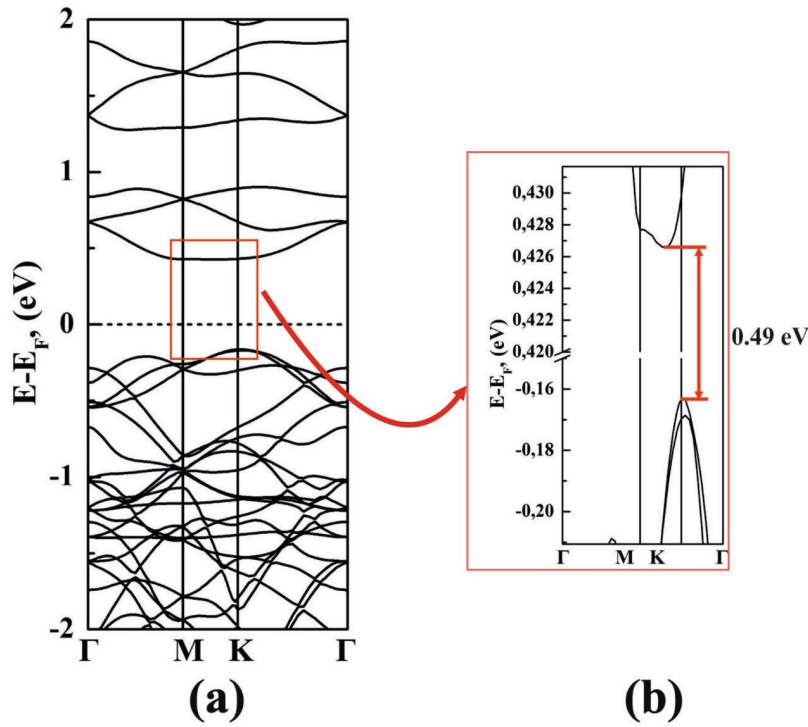


Рис. 2. Электронная зонная структура планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 (a), (b) – увеличение зонной структуры вблизи Ферми уровня

Fig. 2. Band structure of the MoS_2/WS_2 heterostructure, (b) shows the zoom in of the band structure near Fermi Energy

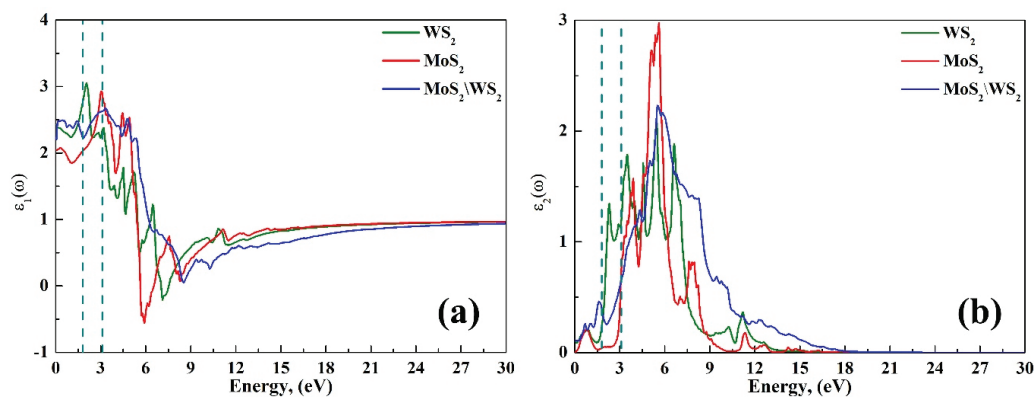


Рис. 3. Реальная (а) и мнимая части (б) комплексной диэлектрической проницаемости.

Пунктирной линией показана область видимой части спектра

Fig. 3. The complex dielectric constants of monolayer WS₂, monolayer MoS₂ and MoS₂/WS₂ systems. (a,b) represent the real part and imaginary part of the dielectric constant, respectively

преломления и затухания для этих систем. На рис. 3 показаны реальная (а) и мнимая (б) части комплексной диэлектрической проницаемости. Здесь следует отметить, что пунктирными линиями отделен участок, принадлежащий видимой части спектра. В длинах волн эта область занимает примерно от 400 до 700 нм, если перевести эти величины в энергетические единицы, то этот интервал будет от 1,8 до 3,1 эВ (700 нм – 1,8 эВ; 400 нм – 3,1 эВ). Как известно, реальная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ дает нам информацию о запасенной в материале энергии. В видимой области спектра для реальной части диэлектрической проницаемости наибольшее значение имеют монослой WS₂, затем следует монослой MoS₂ и далее планарная гетероструктура MoS₂/WS₂. Это говорит, что эта система позволяет накопить меньше энергии, чем две другие системы. В этой области спектра максимальные значения ϵ_1 для систем MoS₂ и MoS₂/WS₂ имеет синее смещение, тогда как максимум ϵ_1 для системы WS₂ имеет красное смещение.

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ связана с потерями энергии в материале. Все те рассуждения, касающиеся реальной части диэлектрической проницаемости, верны и для мнимой части ϵ_2 .

Когда электромагнитная волна проходит через какую-нибудь среду, некоторая часть волны будет поглощена. Комплексный показатель преломления определяется как [17]

$$n^* = n - ik,$$

где n^* – комплексный показатель преломления, n – реальная часть показателя преломления (показатель преломления), k – коэффициент затухания (коэффициент экстинкции). Показатель преломления и коэффициент затухания связаны с ϵ_1 и ϵ_2 следующими соотношениями [16]

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}},$$
$$k = \frac{2n}{\epsilon_2}.$$

Используя эти формулы, мы определили коэффициенты преломления и коэффициенты затухания электромагнитной волны в зависимости от энергии фотона. На рис. 4 и 5 показаны рассчитанные зависимости коэффициентов преломления

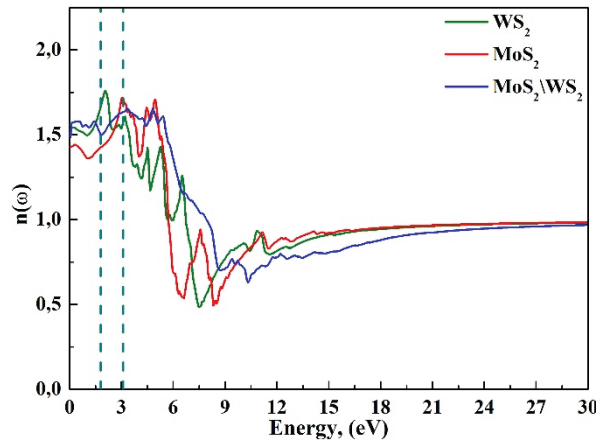


Рис. 4. Зависимость коэффициента преломления от энергии фотона для трех систем
Fig. 4. The refractive index $n(\omega)$ of three systems

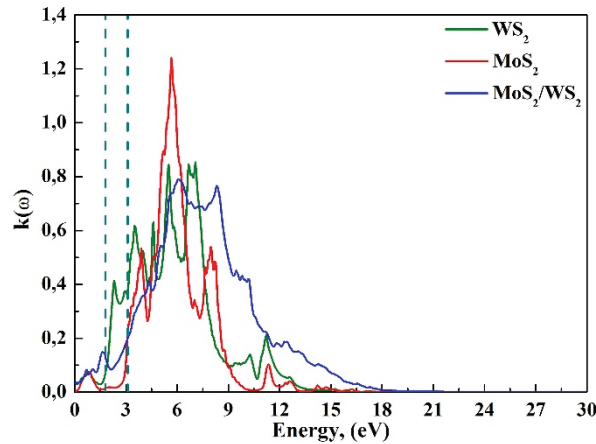


Рис. 5. Зависимость коэффициента затухания от энергии фотона
для монослоев MoS_2 , WS_2 и гетероструктуры MoS_2/WS_2
Fig. 5. The extinction coefficient $k(\omega)$ of monolayers MoS_2 , WS_2 and MoS_2/WS_2 heterostructure

и затухания для всех трех систем от энергии фотона. Для системы WS_2 в видимой части спектра максимальное значение коэффициента преломления лежит в области малых значений энергии (в красной области), тогда как для систем MoS_2/WS_2 и MoS_2 максимальные значения лежат в области больших значений энергии (в синей области) (рис. 4).

В видимой области спектра наибольшее значение имеет монослой WS_2 , затем гетероструктура MoS_2/WS_2 и далее система MoS_2 .

Для коэффициента затухания в целом наблюдается такая же картина, как и с показателем преломления. Исключение состоит в том, что максимальные значения для всех трех систем лежат в ультрафиолетовой области спектра.

Заключение

В настоящей работе мы исследовали электронные и оптические свойства планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 из первопринципных расчетов. На основе метода теории функционала плотности рассчитаны зонная структура, комплексная диэлектрическая проницаемость, показатели преломления и коэффициенты затухания однослойных

структур MoS_2 , WS_2 и планарной гетероструктуры MoS_2/WS_2 . Следует отметить, что при формировании планарной гетероструктуры характер электронной зонной структуры изменяется. Гетероструктура становится непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,49 эВ.

В целом в видимой области спектра оптические свойства (диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и коэффициент затухания) гетероструктуры $(\text{MoS}_2)_2/(\text{WS}_2)_1$ уступают монослою WS_2 . Для системы $(\text{MoS}_2)_2/(\text{WS}_2)_1$ наибольшие значения диэлектрической проницаемости, показателя преломления и коэффициента затухания лежат в красной области. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных.

Л и т е р а т у р а

1. Grigorieva I. V., Geim A. K. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*. V. 499. No 7459, pp. 419–425. doi:10.1038/nature12385
2. Xia F., Wang H., Xiao D. et al. (2014). Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*. V. 8. No 12, pp. 899–907.
3. Li M.-Y., Shi Y., Cheng C.-C. et al. (2015). Epitaxial Growth of a Monolayer WSe₂-MoS₂ Lateral Pn Junction with an Atomically Sharp Interface. *Science*. 349(6247), pp. 524–528. <https://doi.org/10.1126/science.aab4097>
4. Формирование наноструктурированных пленок MoS_2 , WS_2 , MoO_2 и гетероструктур на их основе / А. Б. Логинов, Р. Р. Исмагилов, С. Н. Бокова-Сирош и др. // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – № 10. – С. 1509-1516. DOI: 10.21883/JTF.2021.10.51364.102-21
5. Xu H, Han X, Dai X et al. (2018). High detectivity and transparent few-layer MoS₂/glassy-graphene heterostructure photodetectors. *Advanced materials*. V. 30. No 13, pp. 1706561. <https://doi.org/10.1002/adma.201706561>
6. Du W., Yu P., Zhu J. et al. (2020). An ultrathin MoSe₂ photodetector with near-perfect absorption. *Nanotechnology*. V. 31. No 22, pp. 225201. DOI:10.1088/1361-6528/ab746f
7. Du W., Li C., Sun J. et al. (2020). Nanolasers: Nanolasers Based on 2D Materials. *Laser & photonics reviews*. V. 14. No 12, p. 2070066. <https://doi.org/10.1002/lpor.202070066>
8. Butler S. Z., Hollen S. M., Cao L. et al. (2013). Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*. V. 7. – No 4, pp. 2898-2926. <https://doi.org/10.1021/nn400280c>
9. He Y.-M., Clark G., Schaibley J. R. et al. (2015). Single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nature nanotechnology*. V. 10. No 6, pp. 497–502. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.75>
10. Turunen M., Brotons-Gisbert M., Dai Y. et al. (2022). Quantum photonics with layered 2D materials. *Nature Reviews Physics*. V. 4. No 4, pp. 219–236. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00408-0>
11. Shen P. C. (2017) *Large-area CVD growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides and monolayer MoS₂ and WS₂ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*. Ph.D. dissertation. Massachusetts Institute of Technology.
12. Wang X., Lu Y., Zhang J. et al. (2021). Highly sensitive artificial visual array using transistors based on porphyrins and semiconductors. *Small*. V. 17. No 2. P. 2005491. <https://doi.org/10.1002/smll.202005491>
13. Neupane M. R., Ruzmetov D., Burke R. et al. (2018). Challenges and opportunities in integration of 2D materials on 3D substrates: materials and device perspectives. *IEEE*, p. 1–2 (76th device research conference). <https://doi.org/10.1109/DRC.2018.8442141>
14. Tang Y., Li H., Mao X. et al. (2019). Bidirectional heterostructures consisting of graphene and lateral MoS₂/WS₂ composites: a first-principles study. *RSC advances*. V. 9. No 60, pp. 34986–34994.
15. Новгородов, А. А. Электронные и оптические свойства латеральной гетероструктуры MoS_2/WS_2 / А. А. Новгородов // Выпускная квалификационная работа. – Якутск, 2023. – С. 33.
16. Rassay Sushant Shashikant Electrical, electronic and optical properties of MoSe₂ and WSe₂. (2017). *New Jersey Institute of Technology*, P. 68. Available from: <https://digitalcommoms.njit.edu/theses/8>. [Accessed XXXX]

References

1. Grigorieva I. V., Geim A. K. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*. V. 499. No 7459, pp. 419–425. doi:10.1038/nature12385
2. Xia F., Wang H., Xiao D. et al. (2014). Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*. V. 8. No 12, pp. 899–907.
3. Li M.-Y., Shi Y., Cheng C.-C. et al. (2015). Epitaxial Growth of a Monolayer WSe_2 - MoS_2 Lateral Pn Junction with an Atomically Sharp Interface. *Science*. 349(6247), pp. 524–528. <https://doi.org/10.1126/science.aab4097>
4. Формирование наноструктурированных пленок MoS_2 , WS_2 , MoO_2 и гетероструктур на их основе / А. Б. Логинов, Р. Р. Исмагилов, С. Н. Бокова-Сирош и др. // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – № 10. – С. 1509-1516. DOI: 10.21883/JTF.2021.10.51364.102-21
5. Xu H., Han X., Dai X. et al. (2018). High detectivity and transparent few-layer MoS_2 /glassy-graphene heterostructure photodetectors. *Advanced materials*. V. 30. No 13, pp. 1706561. <https://doi.org/10.1002/adma.201706561>
6. Du W., Yu P., Zhu J. et al. (2020). An ultrathin MoSe_2 photodetector with near-perfect absorption. *Nanotechnology*. V. 31. No 22, pp. 225201. DOI:10.1088/1361-6528/ab746f
7. Du W., Li C., Sun J. et al. (2020). Nanolasers: Nanolasers Based on 2D Materials. *Laser & photonics reviews*. V. 14. No 12, p. 2070066. <https://doi.org/10.1002/lpor.202070066>
8. Butler S. Z., Hollen S. M., Cao L. et al. (2013). Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*. V. 7. – No 4, pp. 2898-2926. <https://doi.org/10.1021/nn400280c>
9. He Y.-M., Clark G., Schaibley J. R. et al. (2015). Single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nature nanotechnology*. V. 10. No 6, pp. 497–502. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.75>
10. Turunen M., Brotons-Gisbert M., Dai Y. et al. (2022). Quantum photonics with layered 2D materials. *Nature Reviews Physics*. V. 4. No 4, pp. 219–236. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00408-0>
11. Shen P. C. (2017) *Large-area CVD growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides and monolayer MoS_2 and WS_2 metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*. Ph.D. dissertation. Massachusetts Institute of Technology.
12. Wang X., Lu Y., Zhang J. et al. (2021). Highly sensitive artificial visual array using transistors based on porphyrins and semiconductors. *Small*. V. 17. No 2. P. 2005491. <https://doi.org/10.1002/smll.202005491>
13. Neupane M.R., Ruzmetov D., Burke R. et al. (2018). Challenges and opportunities in integration of 2D materials on 3D substrates: materials and device perspectives. *IEEE*, p. 1–2 (76th device research conference). <https://doi.org/10.1109/DRC.2018.8442141>
14. Tang Y., Li H., Mao X. et al. (2019). Bidirectional heterostructures consisting of graphene and lateral MoS_2/WS_2 composites: a first-principles study. *RSC advances*. V. 9. No 60, pp. 34986–34994.
15. Novgorodov, A. A. (2023). Electronic and Optical Properties of the MoS_2/WS_2 Lateral Heterostructure. Diploma Thesis. North-Eastern Federal University. (in Russian)
16. Rassay, Sushant Shashikant. (2017). Electrical, electronic and optical properties of MoSe_2 and WSe_2 . *New Jersey Institute of Technology*, p. 68. Available from: <https://digitalcommoms.njit.edu/theses/8>. [Accessed XXXX]

ШАРИН Егор Петрович – к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики, СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: ep.sharin@s-vfu.ru

SHARIN Egor Petrovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Theoretical Physics, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

НОВГОРОДОВ Арсен Андреевич – студент гр. БФ-19-2 ФТИ, СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: muksunov97@mail.ru

NOVGORODOV Arsen Andreevich – Student, Institute of Physics and Technology, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.