

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 538.9

**МОДИФИКАЦИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ MoS<sub>2</sub> ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ АТОМОВ СЕРЫ АТОМАМИ ТЕЛЛУРА**

А.В. КРИВОШЕЕВА, В.Л. ШАПОШНИКОВ, В.Е. БОРИСЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 2 июня 2016*

Установлено, что ширина запрещенной зоны слоя MoS<sub>2</sub> (дисульфида молибдена) мономолекулярной толщины при встраивании атомов серы на место атомов теллура уменьшается с 1,84 эВ и достигает 1,17 эВ в случае MoTe<sub>2</sub>. Как MoTe<sub>2</sub>, так и MoS<sub>2</sub> в объемном состоянии являются непрямозонными полупроводниками, в то время как их монослои, а также соединения MoS<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> при  $x < 0,5$  либо  $x > 1,5$  становятся прямозонными. В случае, когда концентрация атомов теллура меньше концентрации атомов серы, ширина запрещенной зоны тройного соединения линейно уменьшается с повышением концентрации атомов теллура.

*Ключевые слова:* дисульфид молибдена, мономолекулярный слой, электронная структура, запрещенная зона.

**Введение**

Двумерные материалы последние годы привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможности их использования в нанoeлектронных приборах нового поколения [1–5]. К таким материалам относятся дихалькогениды переходных металлов MX<sub>2</sub> (здесь М – атом переходного металла, Х – атом из группы халькогенов), связь между слоями которых осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса. Как правило, соединения MX<sub>2</sub> являются непрямозонными полупроводниками, однако при уменьшении толщины таких материалов до одного мономолекулярного слоя, образованного двумя атомами халькогена и одним атомом металла, они зачастую становятся прямозонными полупроводниками [3–5]. Практический интерес представляют возможности управления зонной структурой названных соединений путем их легирования атомами замещения. Целью данной работы является установление путем теоретического моделирования закономерностей изменения ширины запрещенной зоны MoS<sub>2</sub> в результате замещения атомов серы (S) атомами изовалентного теллура (Te) вплоть до образования MoTe<sub>2</sub>.

**Методика исследования**

Моделирование выполняли с помощью первопринципного пакета VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [6] с использованием потенциала PAW (Projector-augmented wave) [7] в рамках приближения локальной плотности [8]; *4p*-электроны Mo рассматривали как валентные. Расчет объемного MoTe<sub>2</sub> проводили с использованием различных функционалов для адекватного описания взаимодействия Ван-дер-Ваальса [9] (табл. 1), параметр ENCUT имел значение 380 эВ. Использовали сверхъячейку 4×4×1, в которой некоторые из атомов S были случайным образом замещены атомами Te. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве осуществляли по сетке из 17×17×1 точек с центром в Г-точке (11×11×11 для

объемного кристалла), для исключения влияния взаимодействия между слоями был добавлен слой вакуума толщиной 21 Å. Атомные позиции подвергались релаксации до достижения значения сил Геллмана-Фейнмана менее 1 мэВ/Å на каждый атом.

### Результаты и их обсуждение

С целью изучения полного замещения атомов серы атомами теллура были проведены расчеты объемного и однослойного MoTe<sub>2</sub>. Для учета сил Ван-дер-Ваальса структурные параметры объемного MoTe<sub>2</sub> рассчитывали с использованием различных vdW функционалов, из которых параметры кристаллических решеток, наиболее близкие к экспериментальным значениям, позволили получить функционал optB86b (табл. 1).

Таблица 1. Структурные параметры и значения ширины запрещенной зоны объемного MoTe<sub>2</sub>, рассчитанные с применением различных функционалов

Функционал	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	Объем ячейки	<i>d</i> <sub>Mo-Te</sub> , Å	<i>E</i> <sub>g</sub> (Γ→К-Γ), эВ
LDA	3,477	13,757	3,956	144,07	2,697	0,62
optPBE	3,582	14,475	4,041	160,86	2,752	0,83
optB86b	3,530	14,045	3,979	151,54	2,729	0,73
Экспер.[10]	3,519	13,964	3,968	149,75	2,679	0,88

Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны тройного соединения MoS<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> представлены в табл. 2. Моделирование было выполнено в диапазоне концентраций Te от 0 % до 100 % и результаты были сопоставлены с данными для бинарных соединений MoS<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>. Анализ электронных зонных структур (рис. 1) показал, что замещение атомов S атомами Te не меняет полупроводниковый характер соединений даже в случае высоких концентраций (MoTe<sub>2</sub>).

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны и параметр решетки *a* одного мономолекулярного слоя MoS<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> (*x* = 0...2), рассчитанные в рамках PAW-LDA; п – прямой переход, нп – непрямой переход

Соединение	<i>E</i> <sub>g</sub> (эВ)	<i>a</i> (Å)	<i>d</i> <sub>Mo-S</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>Mo-Te</sub> (Å)
MoTe <sub>2</sub>	1,17 (п)	3,470	–	2,693
MoS <sub>0,25</sub> Te <sub>1,75</sub>	1,22 (п)	3,425	2,374	2,675
MoS <sub>0,5</sub> Te <sub>1,5</sub>	1,22 (нп)	3,375	2,373	2,669
MoS <sub>0,75</sub> Te <sub>1,25</sub>	1,24 (нп)	3,329	2,371	2,664
MoSTe	1,29 (нп)	3,286	2,376	2,662
MoS <sub>1,25</sub> Te <sub>0,75</sub>	1,45 (нп)	3,237	2,366	2,665
MoS <sub>1,5</sub> Te <sub>0,5</sub>	1,57 (нп)	3,202	2,369	2,663
MoS <sub>1,75</sub> Te <sub>0,25</sub>	1,72 (п)	3,162	2,370	2,687
MoS <sub>2</sub>	1,84 (п)	3,128	2,385	–

Наиболее интересным представляется превращение прямозонного полупроводника в непрямозонный при *x* = 1,5 (MoS<sub>0,5</sub>Te<sub>1,5</sub>). В этом случае основной переход имеет место между максимумом валентной зоны, расположенным в окрестности точки Γ, и минимумом зоны проводимости, который находится в направлении К-Γ. При малой концентрации атомов S или Te (*x* < 0,5 или *x* > 1,5) MoS<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> остается прямозонным полупроводником с прямым переходом, расположенным в точке К, в то время как при промежуточных концентрациях (*x* = 0,5–1,5) минимум зоны проводимости (МЗП) сдвинут из точки К в направлении К-Γ. Совершенно иная картина наблюдается при равной концентрации атомов S и Te (*x* = 1; MoSTe). В этом случае верхняя валентная зона в точке Γ приближается к уровню Ферми, а минимум зоны проводимости смещается из точки К в направлении К-М (рис. 1).

На рис. 2 представлена зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации Te в соединениях MoS<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub>, откуда можно видеть, что при *x* = 0–1 ширина запрещенной зоны имеет практически линейную зависимость от концентрации. Когда концентрация атомов Te начинает преобладать над концентрацией атомов серы, зависимость имеет более сложный характер, что можно объяснить различным расположением экстремумов зон.

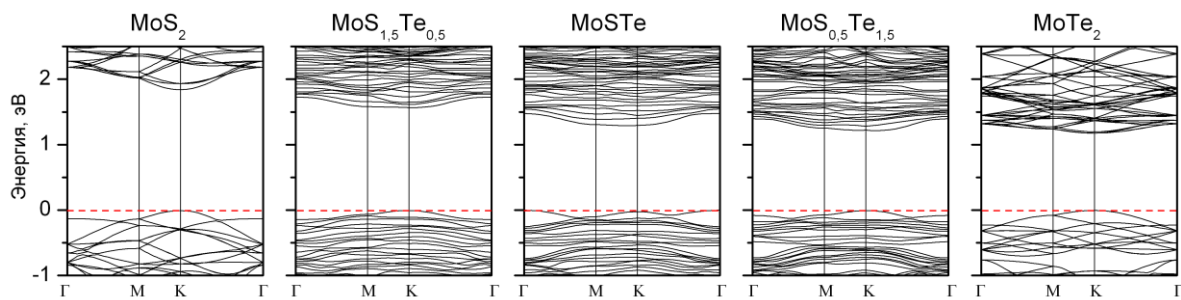


Рис. 1. Электронные зонные спектры  $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$ ,  $x = 0 \dots 2$

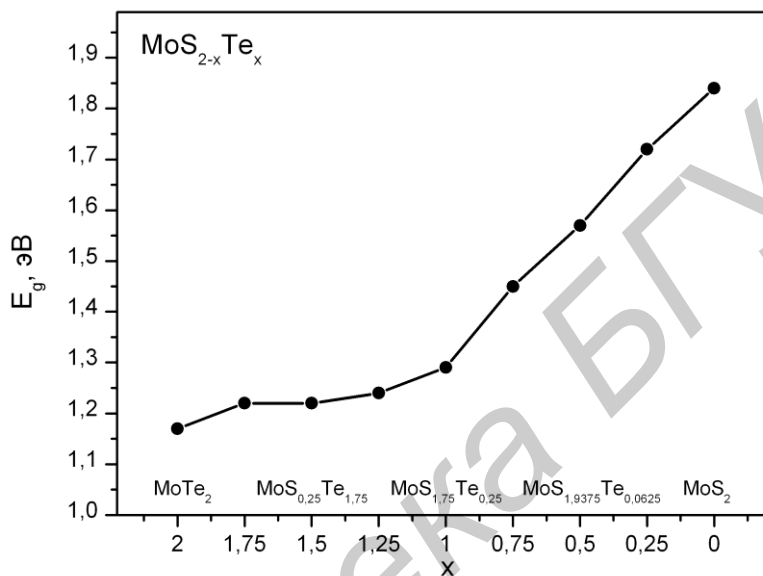


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации Te в соединениях  $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$

Анализ парциальных плотностей электронных состояний в случае малых концентраций Te (в статье не показаны) свидетельствует о том, что основной вклад в формирование состояний вблизи уровня Ферми как в валентной зоне, так и в зоне проводимости обусловлен  $d$ -электронами Mo, гибридованными с  $p$ -электронами S и Te. Вклад остальных электронов незначителен.

### Заключение

Замещение атомов S атомами Te в соединении  $\text{MoS}_2$  приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образующегося тройного соединения  $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$  вплоть до 1,17 эВ в случае  $\text{MoTe}_2$ . Оба двойных соединения –  $\text{MoTe}_2$  и  $\text{MoS}_2$  – являются непрямозонными полупроводниками, однако при уменьшении их толщины до одного мономолекулярного слоя данные соединения становятся прямозонными. Ширина запрещенной зоны линейно зависит от концентрации Te, когда тройные соединения содержат меньше Te, чем S. Мономолекулярный слой  $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$  остается прямозонным полупроводником при малых концентрациях S или Te ( $x < 0,5$  или  $x > 1,5$ ), становясь непрямозонным при промежуточных концентрационных соотношениях, то есть при  $x = 0,5-1,5$ . Таким образом, показана практическая возможность регулирования ширины запрещенной зоны двумерного тройного полупроводникового соединения  $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$  путем соответствующего выбора концентрационного соотношения между атомами S и Te.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке совместного проекта БРФФИ-НЦНИ № Ф15Ф-003 «Атомно-слоевое осаждение и свойства гомо- и гетероструктур из гексагональных двумерных кристаллов».*

## MoS<sub>2</sub> BAND GAP MODIFICATION UPON REPLACEMENT OF SULFUR ATOMS BY TELLURIUM ONES

A.V. KRIVOSHEEVA, V.L. SHAPOSHNIKOV, V.E. BORISENKO

### Abstract

The electron energy band gap in one monomolecular layer of molybdenum dichalcogenide MoS<sub>2</sub> is reduced upon substitution of S atoms by Te ones from 1,84 to 1,17 eV in the case of MoTe<sub>2</sub>. Both MoTe<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> compounds in a bulk phase are indirect-gap semiconductors while one monomolecular layer of MoS<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> compounds are transforming into direct-gap compounds for  $x < 0,5$  or  $x > 1,5$ . The band gap dependence has a linear behavior in the case when the concentration of Te atoms is smaller than the concentration of S atoms.

*Keywords:* molybdenum disulfide, monolayer, electronic structure, band gap.

### Список литературы

1. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Materials. 2007. Vol. 6. P. 183–191.
2. Krivosheeva A.V. // Proceedings of International Conference Nanomeeting-2015. In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Singapore, 2015. P. 161–168.
3. Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2015. Vol. 12, № 8–9. P. 654–662.
4. Krivosheeva A.V., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. et al. // J. Semiconductors. 2015. Vol. 36 (12). P. 122002
5. Кривошеева А.В. // Докл. БГУИР. 2016. Vol. 3, № 97. С. 12–17.
6. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, P. 3865–3868.
8. Ceperley D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45, P. 566–569.
9. Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P.195131 (1–13).
10. Lezama I.G., Ubaldini A., Longobardi M. et al. // 2D Mater. 2014. Vol. 1. P. 021002 (1–13).