

**А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь*

**ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ  
НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ  
MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> И WSe<sub>2</sub>**

*(Представлено академиком В. А. Лабунным)*

Исследованы возможности регулирования ширины запрещённой зоны у двумерных дихалькогенидов тугоплавких металлов MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub> за счёт примесных атомов или вакансий. Рассмотрены случаи, когда атом кислорода замещает атом халькогена либо адсорбирован на поверхности. Замещающая примесь приводит к незначительному увеличению ширины запрещённой зоны, адсорбция атомов кислорода – к её уменьшению относительно нелегированного материала. Вакансия на месте атома халькогена приводит к изменению дисперсии зон и появлению дополнительных энергетических уровней.

*Ключевые слова:* двумерные кристаллы, монослой, электронная структура, примесь, адсорбция, вакансия.

**A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko**

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*

**INFLUENCE OF VACANCY DEFECTS AND IMPURITIES ON THE ELECTRONIC STRUCTURE  
OF TWO-DIMENSIONAL CRYSTALS OF MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> AND WSe<sub>2</sub>**

*(Communicated by Academician V. A. Labunov)*

The possibility of band gap engineering by means of impurities or vacancies is investigated in two-dimensional dichalcogenide crystals of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. Oxygen impurity atoms are considered to substitute chalcogen atoms or to adsorb at the surface of the crystal. The atom substitution leads to a slight increase in the energy band gap, while the adsorption of oxygen atoms at the surface decreases the gap relative to the unalloyed material. A vacancy in the position of the chalcogen atom leads to the change in the band dispersion and the appearance of additional energy levels.

*Keywords:* two-dimensional crystals, monolayer, electronic structure, impurity, adsorption, vacancy.

**Введение.** Двумерные кристаллы дихалькогенидов тугоплавких металлов (ДТМ) относятся к молекулярным кристаллам, связь между слоями которых осуществляется за счёт сил Ван-дер-Ваальса [1]. Полупроводниковые двумерные дихалькогениды, в частности MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub>, представляются перспективными материалами для применения в различных электронных приборах: полевых транзисторах [2], логических схемах [3], фототранзисторах [4–7]. Моделирование их электронных свойств позволяет оценить роль в них вакансий либо примесей, что не всегда достижимо экспериментальным путём. В данной работе рассмотрено влияние атомов кислорода, адсорбированных на поверхности двумерного кристалла или замещающих атом халькогена, а также влияние вакансии по атому халькогена на электронную структуру дихалькогенидов MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub>. Подобные ситуации могут иметь место при экспериментальном формировании двумерных кристаллов и полупроводниковых приборов на их основе.

**Материалы и методы исследования.** Расчёт полной энергии рассматриваемых систем и их структурную оптимизацию выполняли в рамках теории функционала электронной плотности в приближении локальной плотности [8] с использованием потенциала PAW (Projector-augmented wave) [9], реализованного в программном пакете VASP (Vienna ab initio simulation package) [10]. В ходе расчёта 4*p*-(5*p*)-электроны Mo(W) учитывались как валентные. Для исключения из рассмотрения влияния сил Ван-дер-Ваальса все расчёты выполняли для одного слоя материала мономолекулярной толщины (монослоя). Отсутствие взаимодействия между слоями достигалось за

счёт размещения между ними слоя вакуума толщиной 21 Å. Параметр ENCUT имел значение 520 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве осуществляли по сетке, состоящей из  $16 \times 16 \times 1$  точек, с центром в точке Г. Моделируемая сверхъячейка имела трансляционную симметрию  $3 \times 3 \times 1$ .

При исследовании влияния примеси кислорода на электронную структуру рассматриваемых соединений один атом серы (селена) из верхнего монослоя заменяли на один атом кислорода, в случае поверхностной адсорбции атом кислорода располагали над атомом халькогена в верхнем монослое кристалла. Для моделирования роли вакансии один атом халькогена убирали из верхнего монослоя.

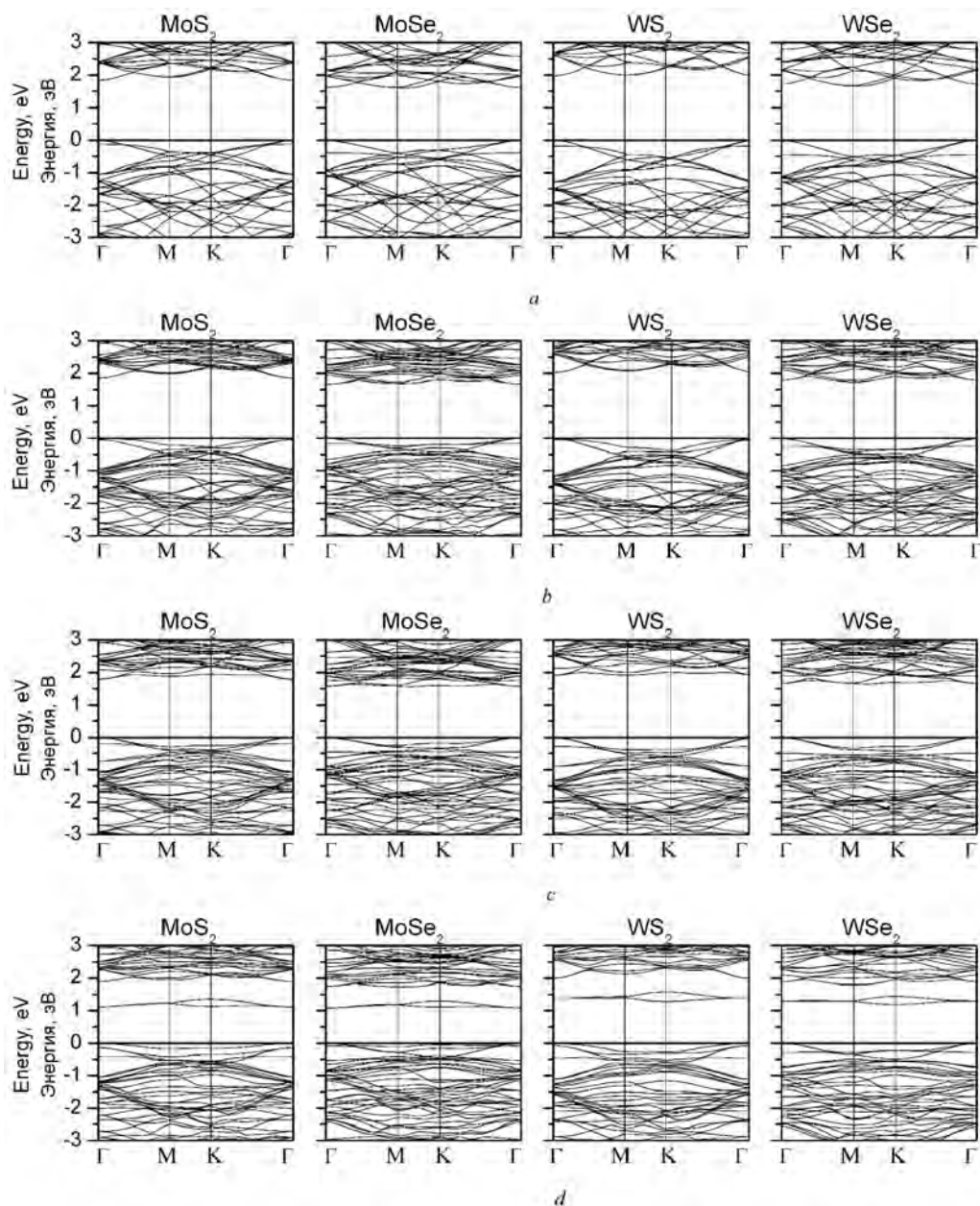


Рис. 1. Электронные зонные структуры двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов для однослойной ячейки  $3 \times 3 \times 1$ : *a* – нелегированные материалы, *b* – для случая легирования кислородом, *c* – для случая адсорбции атома кислорода над атомом S(Se), *d* – для случая вакансии на месте атома S(Se). Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Fig. 1. Electronic band structures of two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals for the  $3 \times 3 \times 1$  one-layer cell: *a*) unalloyed materials; *b*) oxygen doping; *c*) adsorption of the oxygen atom over the S(Se) atom; *d*) vacancies at the S(Se) place. Zero on the energy scale corresponds to the maximum of the valence band

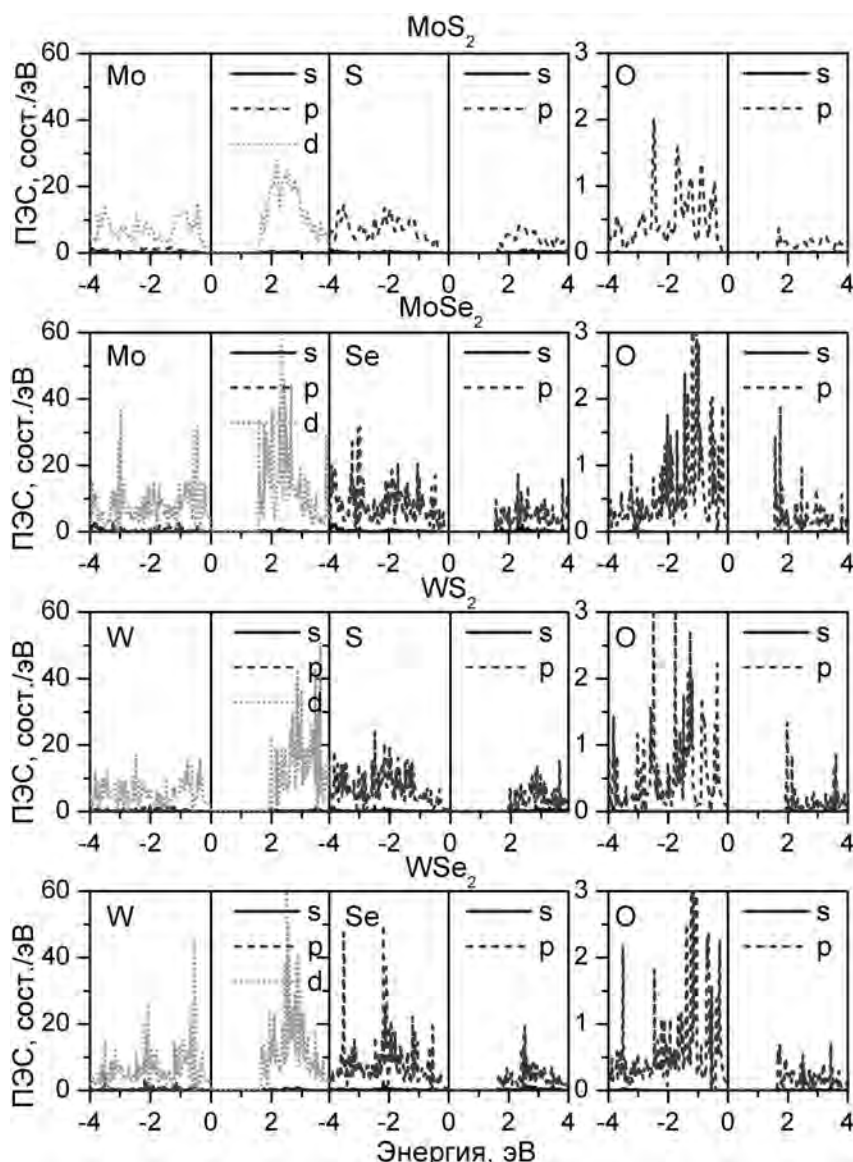


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний в однослойных двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов для ячейки  $3 \times 3 \times 1$  с атомом кислорода, адсорбированным над атомом S(Se). Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны. Амплитуда ПЭС для атомов кислорода в 20 раз меньше

Fig. 2. Partial densities of the electronic states of one-layer two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals for the  $3 \times 3 \times 1$  cell with oxygen atom adsorbed over the S(Se) atom. Zero on the energy scale corresponds to the maximum of the valence band. The amplitude of partial electron states for the oxygen atom is 20 times less

**Результаты и их обсуждение.** В результате структурной оптимизации установлено, что кристаллическая решётка легированных кислородом дихалькогенидов остаётся практически без изменений. Атом кислорода сохраняет положение в плоскости замещаемого атома халькогена, но смещается ближе к соседнему атому металла в направлении, перпендикулярном плоскости решётки, поскольку межатомное расстояние металл–кислород меньше, чем расстояние металл–халькоген. Параметр решётки  $a$  в плоскости легированных кислородом дихалькогенидов практически совпадает с аналогичным параметром решетки нелегированного материала.

Энергетические электронные зонные структуры материалов, легированных кислородом из расчёта один атом кислорода на ячейку  $3 \times 3 \times 1$ , по сравнению со структурами нелегированных материалов (рис. 1,  $a, b$ ) свидетельствуют о незначительном увеличении зазора у кислородсодержащих соединений. Также наблюдается превращение непрямозонного  $\text{MoSe}_2$  в прямозонный полупроводник. Значения ширины запрещённой зоны соединений, легированных кислородом, выглядят следующим

образом:  $\text{MoS}_2$  – 1,85 эВ (прямой переход),  $\text{MoSe}_2$  – 1,66 эВ (прямой переход),  $\text{WS}_2$  – 2,01 эВ (прямой переход) и  $\text{WSe}_2$  – 1,72 эВ (непрямой переход, расположен между точками  $\Gamma$  и  $M$ ).

Анализ полных и парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) для всех случаев замещения атома халькогена атомом кислорода показал, что состояния кислорода не дают заметного вклада в них, изменяя в основном расположение основных пиков. Во всех рассмотренных случаях электронные состояния вблизи уровня Ферми сформированы, главным образом,  $4d$  электронами  $\text{Mo(W)}$  и  $3p$  электронами  $\text{S(Se)}$ , как и в нелегированных соединениях. Поэтому ПЭС легированных кислородом дихалькогенидов здесь не приводятся. Зоны, обусловленные атомами кислорода, в основном сформированы  $2p$ -состояниями кислорода, но они расположены далеко от области запрещённой зоны и их вклад незначителен.

Изменения в поведении электронных зон, наблюдающиеся при увеличении количества трансляционных ячеек, могут быть объяснены свёрткой зоны Бриллюэна для гексагональной решётки. Тем не менее, замещение кислорода атомами серы/селена не изменяет дисперсию зон вблизи уровня Ферми, особенно в экстремумах зон. Таким образом, можно ожидать, что эффективные массы носителей заряда в точках  $\Gamma$  и  $K$ , которые имеют решающее значение для транспортных свойств материала, будут практически такими же, как и для нелегированного материала.

Помимо случаев легирования кислородом были рассмотрены варианты адсорбции атомов кислорода на поверхности двумерных кристаллов ДТМ. Поскольку поверхность ДТМ может рассматриваться как однородная, существуют два возможных варианта расположения адсорбированных атомов кислорода: над одним из атомов серы/селена (в верхней позиции), и в центре шестиугольника, образованного атомами исследуемых соединений. Во втором случае структурная релаксация перемещает атом кислорода в междоузельную позицию между атомами молибдена (вольфрама). В результате расчётов установлено, что энергетически выгодным является первый вариант (расположение атома  $O$  над атомом  $S/Se$ ). Обнаружено, что при адсорбции атомов кислорода на поверхности ДТМ ширина запрещённой зоны в них уменьшается и имеет следующие значения:  $\text{MoS}_2$  – 1,78 эВ (прямой),  $\text{MoSe}_2$  – 1,55 эВ (непрямой, имеет место между точкой  $\Gamma$  и точкой в направлении  $M-K$ ),  $\text{WS}_2$  – 1,90 эВ (прямой) и  $\text{WSe}_2$  – 1,63 эВ (непрямой, расположен между точкой  $\Gamma$  и точкой в направлении  $M-K$ ) (рис. 1, с). Изменения в энергетических зонных структурах в случае расположения атомов кислорода над атомами  $S$  или  $Se$  незначительны и обусловле-

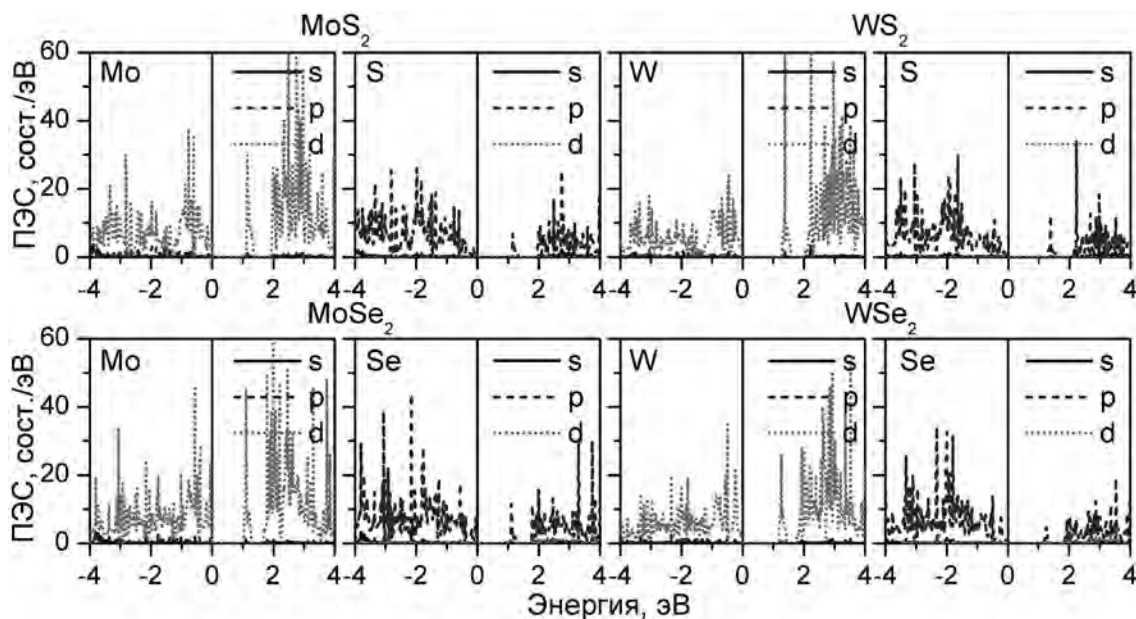


Рис. 3. Парциальные плотности электронных состояний в однослойных двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов для ячейки  $3 \times 3 \times 1$  с одной вакансией на месте атома  $S(Se)$ . Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Fig. 3. Partial densities of the electronic states of one-layer two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals for the  $3 \times 3 \times 1$  cell with one vacancy at the  $S(Se)$  place. Zero on the energy scale corresponds to the maximum of the valence band

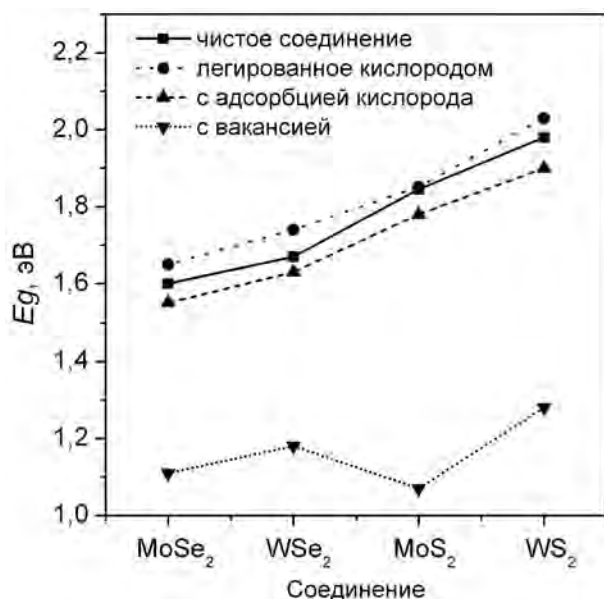


Рис. 4. Ширина запрещённой зоны в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов в зависимости от наличия в них вакансий и атомов кислорода

Fig. 4. The band gap values in the two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals as a function of the presence of vacancies and oxygen atoms in it

ширины запрещённой зоны в двумерных кристаллах ДТМ в зависимости от наличия вакансий и атомов кислорода в материале представлены на рис. 4.

**Заключение.** Проведенное методами из первых принципов моделирование электронной зонной структуры двумерных кристаллов MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> и WSe позволило установить закономерности изменений в их электронном спектре при замещении атома халькогена атомом кислорода, адсорбции атома кислорода, а также наличии вакансии по атому халькогена.

Замещение атомов халькогена атомами кислорода не нарушает стабильности кристаллической структуры, приводя к некоторому увеличению ширины запрещённой зоны и подтверждая возможность образования легированных кислородом соединений. Адсорбция атомов кислорода на поверхности незначительно уменьшает энергетический зазор относительно нелегированного материала.

Образование вакансии на месте атома халькогена в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов приводит к изменению дисперсии электронных энергетических зон и появлению дополнительных энергетических уровней в запрещённой зоне, определяемых *d*-состояниями соседних к вакансиям атомов металла и *p*-состояниями атомов халькогена, что может быть использовано для модификации транспортных свойств и характеристик полевых транзисторов на основе таких соединений.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф15Ф-003).

ны влиянием *2p*-состояний кислорода, появляющихся преимущественно в валентной зоне.

В парциальных ПЭС в случае адсорбции кислорода (рис. 2) наблюдаются некоторые изменения в расположении основных пиков. Тем не менее, вклад кислорода не существен. Вблизи области энергетического зазора расположены только *2p*-состояния (амплитуда ПЭС отмасштабирована для удобства сравнения).

Показанные на рис. 1, *d* зонные спектры ДТМ с одной вакансией по атому халькогена в ячейке свидетельствуют о возникновении в запрещённой зоне новых уровней, обусловленных дефектными состояниями, в то время как остальная часть зон сохраняет практически ту же дисперсию, за исключением верхней валентной зоны. Из анализа ПЭС (рис. 3) следует, что эти уровни сформированы в основном *4d*-(*5d*-)состояниями атомов Mo(W) вместе с *3p*-(*4p*-)состояниями атомов S(Se), как уже сообщалось в [11]. Выявлено, что только атомы, соседствующие с вакансией серы (селена), образуют такие дополнительные зоны.

Обобщённые закономерности изменения

**Acknowledgement.** The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project Ф15Ф-003).

#### Список использованных источников

1. Китайгородский, А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
2. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors / B. Radisavljevic [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 147–150.
3. Radisavljevic, B. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS<sub>2</sub> / B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, A. Kis // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 9934–9938.
4. Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors / Z. Yin [et al.] // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6 (1). – P. 74–80. doi: 10.1021/nn2024557.
5. Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS<sub>2</sub> field-effect transistors and the effect of ambient on their performances / H. Qiu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 123104 (1–3). doi.org/10.1063/1.3696045.

6. Кривошеева, А. В. Перспективные полупроводниковые соединения и наноструктуры для оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники / А. В. Кривошеева // Докл. БГУИР. – 2016. – № 3 (97). – С. 12–17.
7. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS<sub>2</sub> / A. V. Krivosheeva [et al.] // Докл. БГУИР. – 2014. – № 5 (83). – С. 34–37.
8. Ceperley, D. M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 45. – P. 566–569.
9. 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.
10. Kresse, G. 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.
11. Kadantsev, E. S. Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer / E. S. Kadantsev, P. Hawrylak // Solid State Commun. – 2012. – Vol. 152. – P. 909–913.

### References

1. Kitaigorodskii A. I. *Molecular crystals*. Moscow, Nauka, 1971. 424 p. (in Russian)
2. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, pp. 147–150. doi:10.1038/nnano.2010.279.
3. 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. doi:10.1021/nn203715c.
4. Yin Z., Hai L., Hong L., Lin J., Yumeng S., Yinghui S., Gang L., Qing Z., Xiaodong C., Hua Z.. Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 1, pp. 74–80. doi: 10.1021/nn2024557.
5. Qiu H., Pan L., Yao Z., Li J., Shi Y., Wang X. Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS<sub>2</sub> field-effect transistors and the effect of ambient on their performances. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no. 12, pp. 123104 (1–3). doi:10.1063/1.3696045.
6. Krivosheeva A. V. Prospective semiconducting compounds and nanostructures for optoelectronics, photovoltaics and spintronics. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics], 2016, no. 3 (97), pp. 12–17 (in Russian).
7. Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E., Lazzari J.-L. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS<sub>2</sub>. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics], 2014, no. 5 (83), pp. 34–37 (in Russian).
8. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 1980, vol. 45, no. 7, pp. 566–569. doi: 10.1103/physrevlett.45.566.
9. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
10. 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. doi: 10.1103/physrevb.54.11169.
11. Kadantsev E. S., Hawrylak P. Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, no. 10, pp. 909–913. doi:10.1016/j.ssc.2012.02.005.

### Информация об авторах

*Кривошеева Анна Владимировна* – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna@nano.bsuir.edu.by.

*Шапошников Виктор Львович* – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: victor.shaposhnikov@gmail.com.

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

### Для цитирования

Кривошеева, А. В. Влияние вакансионных дефектов и примесей на электронную структуру двумерных кристаллов MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub> / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 48–53.

### Information about the author

*Krivosheeva Anna Vladimirovna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna@nano.bsuir.edu.by.

*Shaposhnikov Victor Lvovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: victor.shaposhnikov@gmail.com.

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

### For citation

Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Influence of vacancy defects and impurities on the electronic structure of two-dimensional crystals of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 48–53. (in Russian).