

Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры на основе графена/MoS₂

*П.В. Винокуров**, *Е.П. Шарин*, *С.А. Смагулова*

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

**pv.vinokurov@s-vfu.ru*

Аннотация. Исследовано влияние взаимодействия слоев графена и MoS₂ на электронные свойства гетероструктур графен/MoS₂. Рассчитаны зонная структура гетероструктуры графен/MoS₂, сформированной из монослоев графена и MoS₂, которая показывает слабое взаимодействие между слоями графена и MoS₂. Тем не менее, взаимодействие между слоями в гетероструктуре приводит к появлению запрещенной зоны в графеновой пленке (4.0 мэВ), за счет перехода электронов от слоя графена к слою MoS₂. Взаимодействие многослойных пленок графена и MoS₂, выращенных методом CVD, было исследовано экспериментально. Для этого были созданы вертикальные ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры графен/MoS₂ из многослойных пленок графена и MoS₂ с использованием переноса. Полученная гетероструктура представляет собой солнечный элемент, который при освещении галогеновой лампой генерирует электрическое напряжение равное 0.48 В. Это явление обусловлено тем, что генерируемые светом электроны и дырки разделяются во встроенном электрическом поле на границе пленок графена и MoS₂, что вызывает появление электрического напряжения на гетероструктуре.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, графен, ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры, барьер Шоттки, солнечный элемент

1. Введение

Вертикальные гетероструктуры на основе двухмерных материалов в настоящее время являются основным направлением создания приборных структур в нанoeлектронике. Они изготавливаются путем последовательного переноса слоев двухмерных материалов друг на друга, когда слои в единой структуре удерживаются только за счет сил ван-дер-Ваальса. Такие вертикальные ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры обладают новыми электронными свойствами, которые расширяют их возможности для фундаментальных исследований и практического применения [1, 2]. Важным достижением разрабатываемых гетероструктур является появление возможностей новых физических принципов создания приборных структур, отличных от традиционных подходов в кремниевой электронике. В настоящее время особый интерес представляют гетероструктуры графен/MoS₂ [3, 4], в которых графен является прозрачным проводящим материалом, тогда как MoS₂, относящийся к семейству дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), обладает полупроводниковыми свойствами. Наличие запрещенной зоны позволяет использовать двухмерные ДПМ для создания широкого класса различных нанoeлектронных приборов. Объемные кристаллы ДПМ являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной, в то время как однослойные ДПМ являются прямозонными. Прямозонная структура монослойных пленок дихалькогенидов переходных металлов обеспечивает высокий коэффициент поглощения и эффективную генерацию электронно-дырочных пар при фотовозбуждении, что делает их перспективными для оптоэлектронных приложений [5, 6]. Представляет интерес теоретическое и экспериментальное исследование влияния взаимодействия между слоями графена и MoS₂ на электронные свойства гетероструктур.

2. Основные результаты

В данной работе взаимодействие однослойных графена и MoS₂ был исследован теоретически посредством расчетов зонной структуры графена, MoS₂ и гетероструктуры графен/MoS₂, выполненных в рамках теории функционала плотности. Для проведения расчетов была сформирована вертикальная гетероструктура графен/MoS₂, которая показана на

Рис. 1б, 1в. Постоянная решетки монослоя MoS₂ составляет 3.26 Å, а постоянная решетки графена – 2.47 Å. Размер суперячейки монослоя MoS₂ равен 2×2, а размер суперячейки монослоя графена – $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в обобщенном градиентном приближении. В разложении волновых функций использовались плоские волны с максимальной кинетической энергией, которые обеспечивают удовлетворительную сходимость полной энергии.

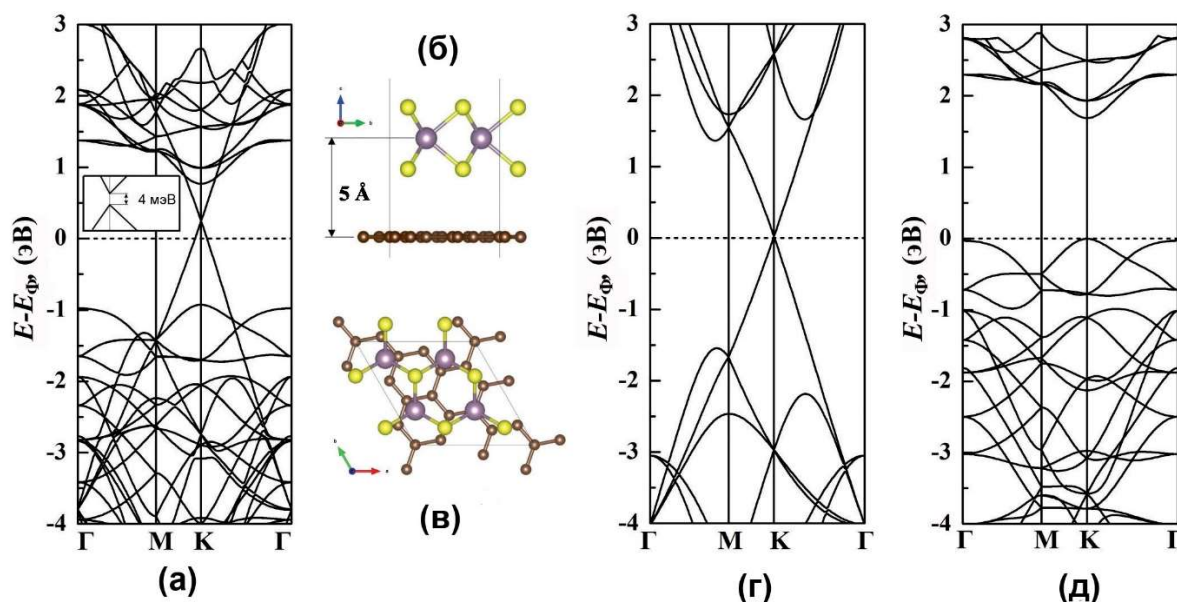


Рис. 1. (а), (г), (д) – электронные зонные структуры для гетероструктуры графен/MoS₂, монослоев графена, и MoS₂. Гетероструктуры графен/MoS₂: вид сбоку (б) и сверху (в). Серые, фиолетовые и желтые кружочки представляют атомы С, Мо и S соответственно.

Рассчитанные электронные зонные структуры монослоев графена и MoS₂ приведены на Рис. 1г, 1д. Зонная структура графена содержит собой конусы Дирака, пересекающиеся в точке К с нулевой запрещенной зоной (Рис. 1г). Расчеты показали, что монослой MoS₂ имеет прямую зонную структуру с шириной запрещенной зоны, равной 1.73 эВ (Рис. 1д). Рассчитанная электронная зонная структура гетероструктуры графен/MoS₂ показана на Рис. 1а. При взаимодействии графена и монослоя MoS₂ происходит изменение внутренней энергии атомов в слое графена [7], что приводит к раскрытию запрещенной зоны в точке К (вставка к Рис. 1а), величина которой равна 4.0 мэВ. Раскрытие запрещенной зоны в графене, расположенной на MoS₂ также были показаны в расчетах работ [7–9]. Взаимодействие слоев в гетероструктуре также приводит к перераспределению зарядов на границе раздела, а именно происходит перенос электронов с графена на слой MoS₂. В результате такого перераспределения зарядов уровень Ферми для графена смещается вниз, а для MoS₂ поднимается выше середины запрещенной зоны. Таким образом, показано, что на границе раздела монослойных графена и MoS₂ образуется *p-n* переход.

Взаимодействие многослойных пленок графена и MoS₂ нами было исследовано экспериментально. Для этого были созданы вертикальные ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры графен/MoS₂ из многослойных пленок графена и MoS₂. Пленки графена были выращены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на медных подложках с использованием метана. Пленки MoS₂ также синтезированы методом CVD на подложках SiO₂/Si из порошковых прекурсоров MoO₃ и серы. Пленки графена являются полуметаллами, тогда как пленки дисульфида молибдена обладают полупроводниковыми свойствами.

Ширина запрещенной зоны пленок MoS₂ находится в интервале 1.2–1.8 эВ в зависимости от толщины пленок. Благодаря наличию запрещенной зоны пленки MoS₂ являются фоточувствительными под действием видимого света.

Для исследования фоточувствительности пленки MoS₂ была собрана вертикальная структура MoS₂/n-Si (Рис. 2). В качестве верхнего омического контакта была использована серебряная паста (Ag), тогда как для нижнего контакта – InGa паста. Пленка MoS₂ была перенесена на подложку n-Si с применением полиметилметакрилата. Были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) для структуры MoS₂/n-Si в вертикальной конфигурации. Полученные данные приведены на Рис. 3 и 4.

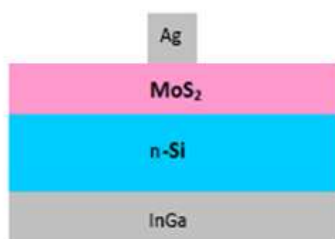


Рис. 2. Схема структуры n-Si/MoS₂.

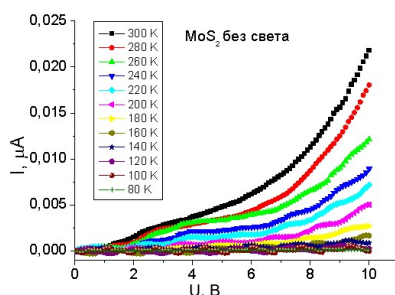


Рис. 3. ВАХ структуры n-Si/ MoS₂ без освещения при разных температурах.

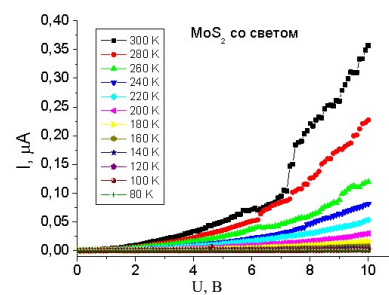


Рис. 4. ВАХ структуры n-Si/ MoS₂ при освещении при разных температурах.

Измерения ВАХ проводились в темноте и при освещении при разных температурах в интервале от 300 до 80К. Вид ВАХ при положительных напряжениях в темноте и при освещении имели диодную характеристику. Появление диодной характеристики свидетельствует о том, что между n-Si и MoS₂ имеет место p-n переход. Токи через структуру n-Si/ MoS₂ при освещении возрастают примерно в 20 раз.

Были измерены спектры зарядовой спектроскопии глубоких уровней (Q-DLTS) для этой структуры n-Si/ MoS₂, которые показаны на Рис. 5.

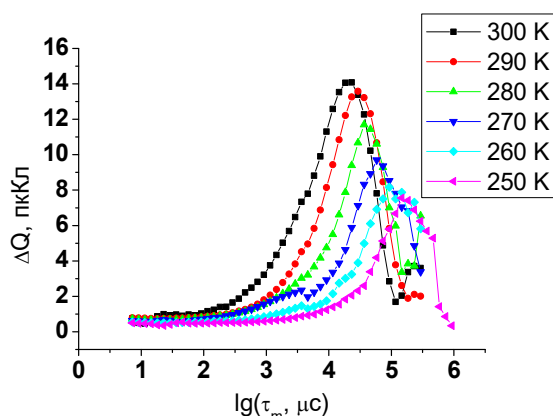


Рис. 5. Спектры Q-DLTS структуры n-Si/ MoS₂ при разных температурах.

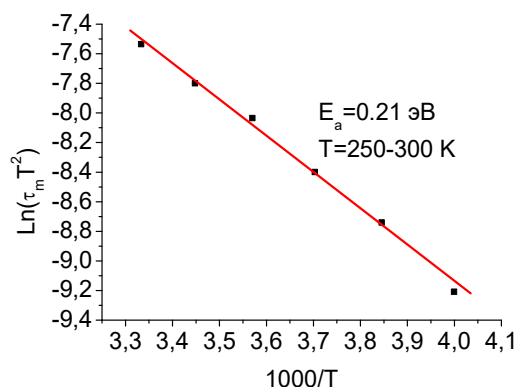


Рис. 6. Кривая Аррениуса, построенная из спектров Q-DLTS.

Обработка спектров Q-DLTS показало наличие энергетического уровня 0.21 эВ (Рис. 6), который, вероятно, находится на границе раздела структуры n-Si/MoS₂.

Был создан солнечный элемент на основе гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si. Пленки графена и MoS₂ были выращены методом CVD, а для создания гетероструктуры был применен метод переноса пленок с помощью полиметилметакрилата. На Рис. 7 показана схема

солнечного элемента, созданного на основе гетероструктуры графен/MoS₂. Спектры комбинационного рассеяния света для гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si представлены на Рис. 8.

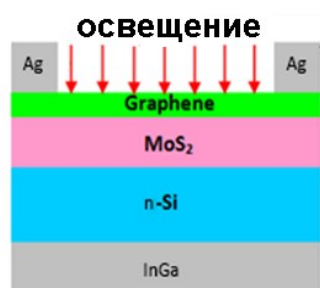


Рис. 7. Схема солнечного элемента на основе гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si.

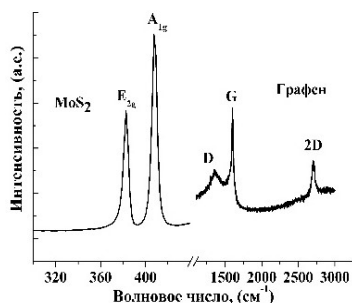


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света для гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si.

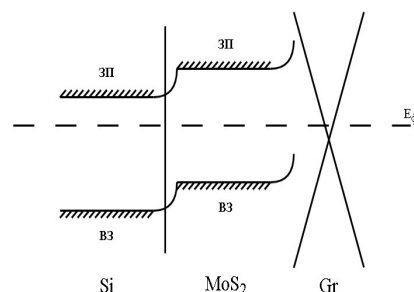


Рис. 9. Зонная картина гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si.

На Рис. 8 четко видны два пика, принадлежащие пленке MoS₂: колебательная мода в плоскости E_{2g} около 386 см⁻¹ и колебательная мода вне плоскости A_{1g} около 405 см⁻¹. Для графеновой пленки имеет место два характерных для графена пиков: G и 2D. Кроме того наблюдается пик D, связанный с появлением дефектов в графеновой пленке в результате переноса. На Рис. 9 представлена зонная картина гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si, где показано появление *p/n* перехода между Si и MoS₂ и барьер Шоттки между MoS₂ и графеновой пленкой. При освещении галогеновой лампой (Рис. 7) между верхним контактом (Ag) и нижним контактом (InGa) возникает электрическое напряжение, равное 0.48 В.

На этой вертикальной гетероструктуре графен/MoS₂/n-Si были сняты спектры зарядовой спектроскопии глубоких уровней (Рис. 10).

Из спектров Q-DLTS рассчитан уровень 0.18 эВ (Рис. 11), который, возможно, находится в области пространственного заряда в пленке MoS₂.

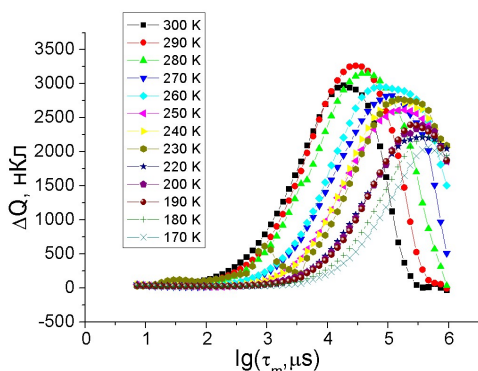


Рис. 10. Спектры Q-DLTS гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si.

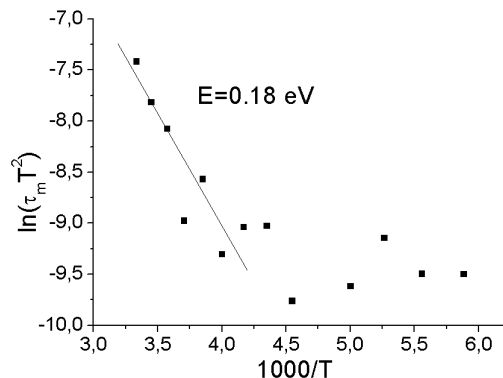


Рис. 11. Кривая Аррениуса, построенная из спектров Q-DLTS.

3. Выводы

В данной работе проведено исследование влияния взаимодействия слоев графена и MoS₂ на электронные свойства гетероструктур графен/MoS₂. Расчеты зонной структуры графен/MoS₂, сформированных из монослойных пленок, показали появление запрещенной зоны в графене, равное 4.0 мэВ. Создан солнечный элемент на основе вертикальной ван-дер-

Ваальсовой гетероструктуры графен/MoS₂/n-Si с применением переноса. Показано, что при подсветке галогеновой лампой полученная гетероструктура генерирует электрическое напряжение, равное 0.48 В. С помощью метода зарядовой спектроскопии глубоких уровней (Q-DLTS) найден уровень 0.18 эВ, предположительно находящийся в пленке MoS₂. Приведенные выше результаты показали, что благодаря формированию гетероперехода графен/MoS₂ появляются новые свойства, отличные от свойств пленок графена и MoS₂, что расширяет возможности использования двумерных материалов в электронных и оптических приложениях.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-79-00065.

4. Список литературы

- [1] C. Li, P. Zhou, and D.W. Zhang, Devices and applications of van der Waals heterostructures, *Journal of semiconductors*, vol. **38**, 3, 2017, doi: 10.1088/1674-4926/38/3/031005
- [2] Imin Lee, et al., Schottky barrier variable graphene/multilayer-MoS₂ heterojunction transistor used to overcome short channel effects, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. **12**, 2854, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b18577
- [3] Hai Li, et al., Interfacial interactions in van der Waals heterostructures of MoS₂ and graphene, *ACS Nano*, vol. **11**, 11714, 2017, doi: 10.1021/acs.nano.7b07015
- [4] Chuong V.Nguyen, Tuning the electronic properties and Schottky barrier height of the vertical graphene/MoS₂ heterostructure by an electric gating, *Superlattices and Microstructures*, vol. **166**, 79, 2018, doi: 10.1016/j.spmi.2018.02.012
- [5] Andreij C. Gadelha, et al., Nano-optical imaging of in-plane homojunctions in graphene and MoS₂ van der Waals heterostructures on talc and SiO₂, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. **12**, 7625, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c01804
- [6] Jun Ma, et al., High efficiency graphene/MoS₂/Si Schottky barrier solar cells using layer-controlled MoS₂ films, *Solar Energy*, vol. **160**, 76, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.066>
- [7] Sobhit Singh, Camilo Espejo, and Aldo H. Romero, First-principles investigation of graphene/MoS₂ bilayer heterostructures using Tkatchenko-Scheffler van der Waals method, *Phys. Rev. B*, vol. **98**, 155309, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.155309
- [8] Bin Qiu, et al., Optical properties of graphene/MoS₂ heterostructure: first principles calculations, *Nanomaterials*, vol. **8**, 962, 2018, doi: 10.3390/nano8110962
- [9] Xiaoqing Yu, et al., Tuning interfacial charge transfer in atomically precise nanographene-graphene heterostructures by engineering van der Waals interactions, *The Journal of Chemical Physics*, vol. **156**, 7, 2022, doi: 10.1063/5.0081074