

УДК 541.141

Моделирование фотохимических процессов в As_2S_3 при облучении светом ИК- и УФ-диапазонов

Смирнов Сергей Артемович^(*)

segakarel@icloud.com

Орехов Никита Дмитриевич

nikita.orekhov@gmail.com

Мазитов Арслан Булатович

abmazitov@mipt.ru

Круглов Иван Александрович

iakruglov@mipt.ru

МФТИ, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Аннотация. В работе рассмотрено описание фотохимических превращений As_2S_3 , являющегося перспективным двумерным материалом для оптических устройств. На основе послоевого растворения, промоделированного при помощи первопринципных методов, может быть разработана методика управления толщиной двумерного слоя материала. На основе возникновения местных дефектов, промоделированных при помощи методов молекулярной динамики может быть разработана методика образования нанокристаллических волноводов и интерферометров.

Ключевые слова: As_2S_3 , молекулярная динамика, EVGW0@BSE, PETMAD

As_2S_3 Photochemical Processes under UV and IR Irradiation Modeling

Smirnov Sergei Artemovich^(*)

segakarel@icloud.com

Orekhov Nikita Dmitrievich

nikita.orekhov@gmail.com

Mazitov Arslan Bulatovich

abmazitov@mipt.ru

Ivan Aleksandrovich Kruglov

iakruglov@mipt.ru

MIPT, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

Abstract. The study examines the description of photochemical transformations of As_2S_3 , a promising two-dimensional material for optical devices. Based on layer-by-layer dissolution, modeled using first-principles methods, a technique for controlling the thickness of the two-dimensional material layer can be developed. Based on the emergence of localized defects, modeled using molecular dynamics methods, a technique for fabricating nanoscale waveguides and interferometers can be developed.

Keywords: As_2S_3 , Molecular Dynamics, EVGW0@BSE, PETMAD

Введение. Предыдущее наноструктурирование в халькогенидных стеклах требовало фемтосекундных импульсных лазеров с высокой плотностью светового потока, тогда как наш подход позволяет достичь аналогичных результатов в кристаллическом ван-дер-ваальсовом материале при облучении непрерывным излучением малой мощности. Важно, что в отличие от обычных пленок халькогенидных стекол, тонкие пленки ван-дер-ваальсова As_2S_3 могут быть легко эксфолированы и перенесены на различные подложки — вклю-

чая другие двумерные материалы — что позволяет создавать сложные гетероструктуры. В сочетании с собственной анизотропией ван-дер-ваальсова As_2S_3 , эта гибкость открывает широкое пространство для проектирования в нанооптике, позволяя напрямую интегрировать лазерно-структурированные элементы с заданной ориентацией и *stacking* (послойной сборкой). Продемонстрированный здесь подход, таким образом, не только энергоэффективен и доступен с использованием стандартного лабораторного оборудования, но и уникально подходит для современных фотонных архитектур, требующих как материальной анизотропии, так и универсальности интеграции [1].

Материалы и методы. Расчет выполнен в программном пакете VASP с использованием метода PBE-G0W0@BSE, с энергией обрезки 400 эВ, k-сеткой $4 \times 4 \times 1$ и 512 состояниями (440 виртуальных) для стадии EVGW0, а также 24 валентными и 24 состояниями зоны проводимости для стадии расчета BSE [2].

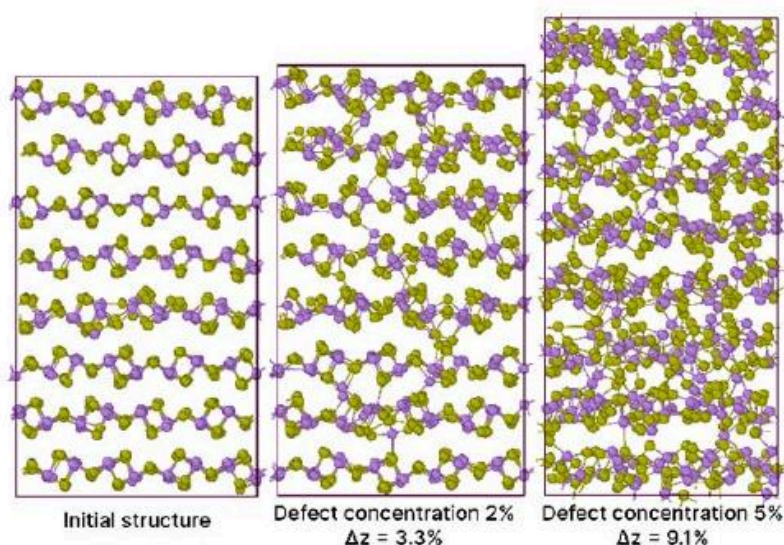
Для исследования возможных сценариев истончения As_2S_3 мы сначала оценили пределы его термодинамической стабильности с помощью молекулярно-динамического моделирования на основе современного межатомного потенциала машинного обучения PETMAD [2] в пакете LAMMPS [3, 4]. Моделирование при постоянной температуре проводилось в диапазоне T от 500 до 750 К для одного слоя As_2S_3 с открытыми граничными условиями вдоль оси OX. Размер слоя As_2S_3 составлял $110 \times 21,5$ Å.

Результаты. При облучении As_2S_3 происходит два вида фотохимических превращений, которые можно разделить по энергии облучения: при облучении с длиной волны 408 нм наблюдается фоторасслоение; при облучении же с длиной волны 785 нм наблюдается эффект гигантского фоторасширения [1].

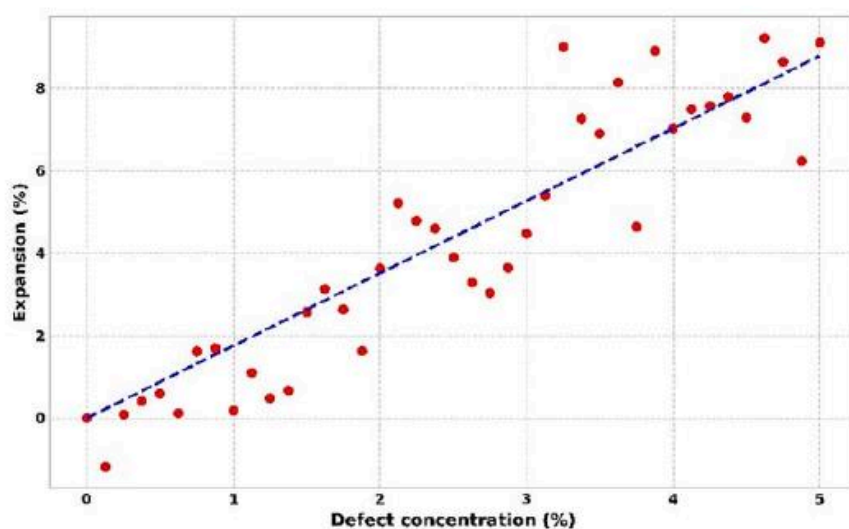
При облучении УФ-излучением возникает фотон-экситонное взаимодействие — ширина запрещенной зоны для As_2S_3 составляет 2,6 эВ. Это приводит к тому, что образуемый экситон локализуется в межслойном пространстве, вызывая перераспределение заряда. Как показывает анализ по Bader, слои приобретают попарно одинаковый заряд, что вызывает межслоевое отталкивание, значительно превышающее энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия. Из-за отталкивания возникает послойное испарение материала, что подтверждается топографией наночастиц по АСМ.

Обсуждение. По результатам МД-моделирования для расчета энергии, необходимой для эксфолиации одного слоя As_2S_3 , энергия эксфолиации составила $29\text{--}35$ мэВ/Å². Это значение сравнимо с таковым для других слабосвязанных слоистых материалов, таких как графен и MoS_2 ($15\text{--}20$ мэВ/Å²), которые, как известно, не эксфолируются в условиях сопоставимого УФ-светодиодного облучения. Это позволяет предположить, что чисто термическая эксфолиация потребовала бы уровней энергии, значительно превышающих те, которые обеспечиваются УФ-лампой, использованной в нашем исследовании. Вместо этого, постепенное истончение происходит при фотоактивированной десорбции богатых серой кластеров — вызванной УФ-индуцированным ослаблением связей — а не какой-либо термической сублимацией, которая, согласно МД-моделированию, потребовала бы температур > 500 К.

В отличие от этого, данная работа предлагает новый механизм реакции: фоторасширение в ван-дер-ваальсовом As_2S_3 вызвано смещением атомов и генерацией точечных дефектов при облучении, что приводит к измеримому увеличению объема внутри кристалла. Этот механизм подтверждается результатами МД-моделирования (рис. 1, а, б), которые используют современные межатомные потенциалы машинного обучения и явно учитывают слоистую анизотропную структуру материала. Как показано на рис. 1, б, расширение решетки примерно на 10 % может происходить при концентрациях дефектов (смещенных атомов) около 5 %. Примечательно, что при таких уровнях дефектов решетка сохраняет свой кристаллоподобный характер (рис. 1, а) и не претерпевает полного перехода в аморфное состояние.



а



б

Рис. 1. Расчетные ячейки, содержащие многослойные структуры As_2S_3 с различной концентрацией дефектов (а); поведение расширения расчетной ячейки как функции концентрации дефектов(б)

Как показывает анализ по разработанной методике возбужденных состояний, энергия взаимодействия между слоями в основном состоянии $22 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$, что объясняется погрешностью метода — в первую очередь неточностью сетки волновой функции и определения заряда по Bader (рис. 2). В первом возбужденном состоянии (с возникающим экситоном) энергия составляет $96 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$, что превышает поверхностную энергию Ван-дер-Ваальса, из-за чего структура должна расслаиваться.

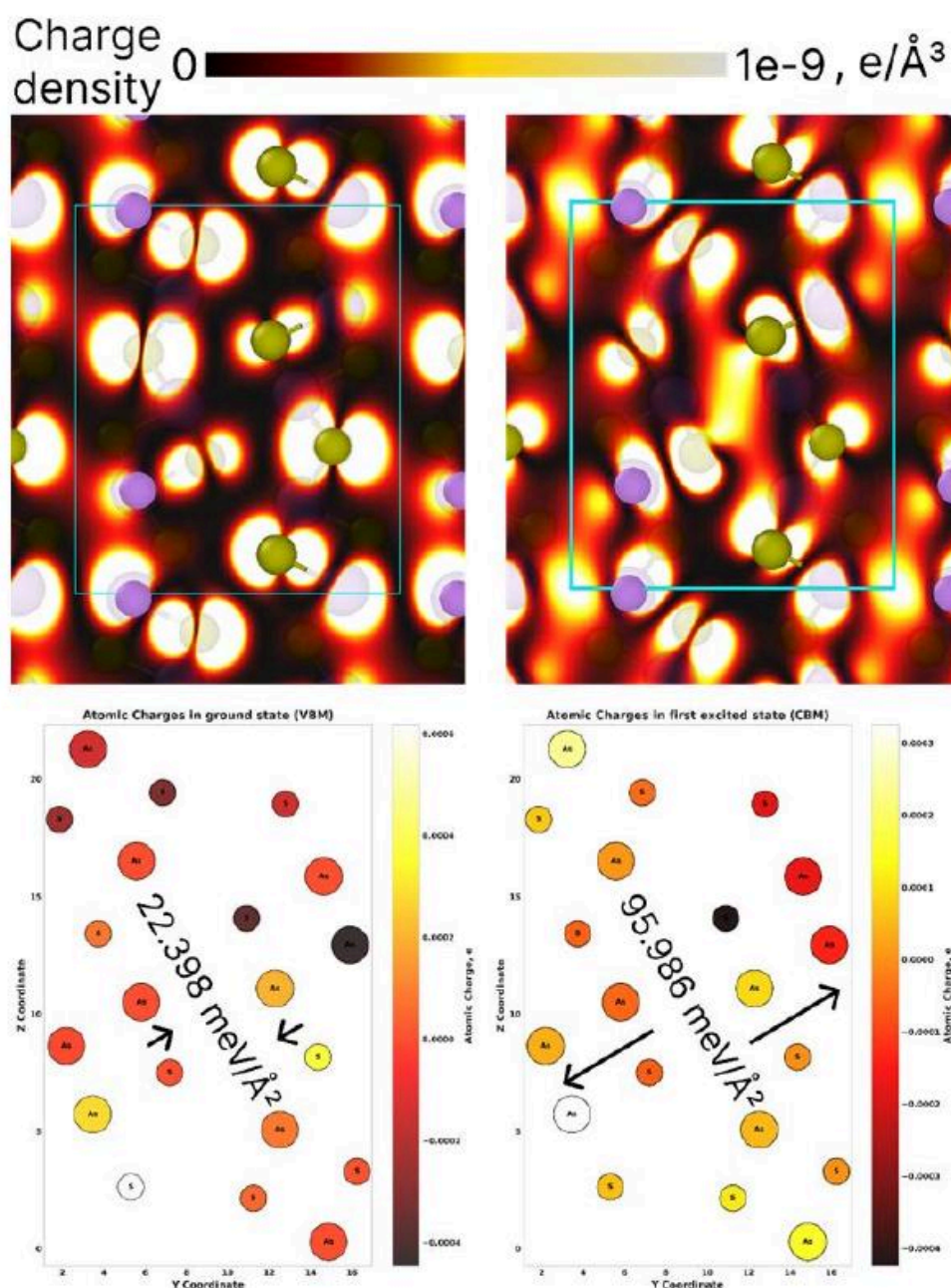


Рис. 2. Моделирование фоторасслоения. Сверху представлена тепловая карта вероятности нахождения электрона в определенных точках пространства для состояния в верхней валентной зоне и нижнем состоянии зоны проводимости слева и справа соответственно; снизу представлено распределение заряда в двух слоях As_2S_3 , в межслоевом пространстве показана сила между слоями. Фиолетовым и желтым показаны атомы серы и мышьяка соответственно

Закключение. Были исследованы микроскопические механизмы, лежащие в основе наблюдаемых фотоиндуцированных изменений толщины — как истончения, так и фоторасширения. В частности, МД-моделирование показывает, что индуцированная облучением генерация точечных дефектов может приводить к локальному увеличению объема до 8,5 %, что близко согласуется с экспериментально наблюдаемым фоторасширением в 7 %. В то же время, сочетание МД-моделирования и контролируемых нагревательных экспериментов исключает чисто фототермическое происхождение постепенного истончения, наблюдаемого при низкоинтенсивном УФ-облучении. В свою очередь, GW@BSE расчеты показывают причину расслоения в виде межслоевых экситонов, вызывающие расслоение последствием кулоновского расталкивания из-за перераспределения заряда.

Список источников

- [1] Minnekhanov A.A. et al. Giant photorefractive and photoexpansion effects in a van der Waals semiconductor. Research Square preprint, 2025. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-6463506/v1>
- [2] Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical review B, 1996, vol. 54, no. 16, art. no. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [3] Thompson A.P. et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. Computer physics communications, 2022, vol. 271, art. no. 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- [4] Mazitov A. et al. PET-MAD, a universal interatomic potential for advanced materials modeling. ArXiv:2503.14118, 2025. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2503.14118>