Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 11, с. 743 – 749

Теоретическое исследование электронных и оптических свойств гетероструктуры на основе молекул органического полупроводника PTCDA и $MoSe_2$

Е. В. Суханова[+*], *З. И. Попов*[+×], *Д. Г. Квашнин*[+○1)]

[+]*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия*

[*]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

[×]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

[○]*Школа химии и технологии полимерных материалов, Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 117997 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 апреля 2020 г.
После переработки 21 апреля 2020 г.
Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

В работе представлено теоретическое исследование структурных и физико-химических свойств гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA, сочетающей в себе двумерный неорганический и молекулярный органический полупроводники. Методами DFT были описаны особенности изменения электронных свойств мономолекулярного слоя PTCDA на поверхности $MoSe_2$. Количественный анализ переноса заряда между компонентами гетероструктуры объяснил особенности связывания между слоями. Исследование оптических характеристик гетероструктры показало усиление спектра поглощения в инфракрасном диапазоне, что говорит о перспективности применения гетероструктур $MoSe_2$/PTCDA в областях электроники и оптоэлектроники и связанных с утилизацией солнечной энергии материалов.

DOI: 10.31857/S123456782011004X

Спектр излучения Солнца примерно на $\sim 50\,\%$ находится в инфракрасной области. Большинство материалов, способных поглощать свет в широком диапазоне спектра, требуют сложных технологических подходов (нитрид титана), либо обладают высокой стоимостью (золото). Внимание многих исследователей приковано к поиску простых и не затратных методов получения солнечных элементов. Модификация известных полупроводниковых структур при помощи органических молекул для уширения спектра поглощения может рассматриваться как альтернатива уже существующим методам.

В настоящее время двумерные материалы привлекают к себе особый интерес благодаря уникальным физическим, химическим и оптическим свойствам, которые возникают из-за квантово-размерного эффекта и не могут быть обнаружены в объемных кристаллах. Отсутствие оборванных связей в 2D материалах позволяет формировать ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с помощью комбинирования слоев различного состава, при этом в получившихся структурах не только сохраняются свойства каждого из компонентов, но и возможно появление совершенно новых физических эффектов. Также, следует отметить, что монослои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) исследуются для потенциального применения в качестве основы для широкого многообразия вертикальных и планарных гетероструктур, демонстрирующих набор уникальных физико-химических свойств [1, 2]. ДПМ представляют собой новый класс неорганических материалов с очень большими энергиями связи экситонов (0.1–0.5 эВ) и механической совместимостью с органической оптоэлектроникой, при этом существование электрон-дырочной жидкости в ДПМ [3] приводит к усилению фототока в таких структурах.

Перспективным направлением исследования является создание гетероструктур на основе 2D-материалов и органических полупроводников. Преимуществами органических полупроводников являются механическая гибкость, низкая стоимость, экологичное производство [4], а также неограниченное разнообразие органических молекул. Более того, органические молекулы способны образовывать упорядоченные тонкие пленки, обладающие высокой степенью кристалличности, и могут быть

1)e-mail: dgkvashnin@phystech.edu

легко нанесены на поверхность других материалов при достаточно низких температурах [5], что важно для производства устройств в промышленных масштабах. При этом, в отличие от ковалентно-связанных 2D-материалов, дефекты на подложках не будут играть решающую роль в образовании органического слоя и дальнейшей гетероструктуры органика/неорганика [6–9], поскольку молекулы в сверхтонких органических кристаллах соединены друг с другом с помощью слабых ван-дер-ваальсовых, диполь-дипольных или электростатических взаимодействий. Гетероструктуры, сочетающие в себе неорганические и органические компоненты, находят возможное применение как элементы оптоэлектронных устройств [4, 10], солнечных батарей [11, 12] или даже сенсоров [13].

Производная перилена – 3, 4, 9, 10-диангидрид тетракарбоксильная кислота перилена (PTCDA) представляет собой полупроводник n-типа [14, 15] с шириной запрещенной зоны равной примерно 2 эВ [16]. PTCDA является сильным красителем, который возможно использовать в оптоэлектронике [17], не токсична, демонстрирует высокую подвижность электронов ($0.2\,\text{см}^2\,\text{В}^{-1}\,\text{с}^{-1}$), превосходную химическую и термическую стабильность (вплоть до 450 °C) [16], а также способна образовывать плоские структуры с помощью межмолекулярной водородной связи на различных подложках [18–23].

Сочетая дихалькогениды переходных металлов и органические полупроводники, например, PTCDA, возможно создание различных оптоэлектронных устройств. Так, ранее было показано, что в гетероструктурах MoS_2/PTCDA возможно усиление фотолюминесценции [16, 24] по сравнению с отдельными слоями MoS_2 и PTCDA, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны и появлением новых локализованных электронных состояний. Более того, в работе [25] было проведено исследование первого многофункционального синаптического транзистора, сделанного на основе гетероструктуры MoS_2/PTCDA, в котором возможна как оптическая, так и электрическая модуляция. В гетероструктурах WS_2/PTCDA наблюдалось ассиметричное уменьшение количества экситонов и зависящее от длины волны распределение экситонов в гетероструктуре [15]. В гетероструктурах $MoSe_2$/PTCDA, в которых слой PTCDA имел толщину, равную 2 нм, экспериментально наблюдалось уменьшение фотолюминесценции молекул PTCDA и увеличение фотолюминесценции слоя $MoSe_2$, что непосредственно указывает на перенос энергии между слоями гетероструктуры, зависящий от расстояния между слоями и их взаимной ориентации [26].

Все эти факты говорят о перспективности использования гетероструктур на основе молекул PTCDA и дихалькогенидов переходных металлов. Однако все еще остается большое количество эффектов и физических явлений, возникающих в подобных гетероструктурах органика/неорганика и требующих детального изучения. Успешное получение фундаментальной информации о свойствах и эффектах в таких материалах позволит приблизить их внедрение в качестве элементов нано- и оптоэлектрики.

В данной работе был проведен теоретический анализ особенностей строения и физико-химических свойств гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA. Методами теории функционала электронной плотности (DFT, *density functional theory*) были рассчитаны электронные и оптические свойства. Особенности изменения электронных свойств отдельных компонент гетероструктуры были описаны на основе анализа изменения зарядовой плотности и оценки переноса заряда между слоями гетероструктуры. Были изучены оптические свойства гетероструктур, показана их перспективность применения в области детектирования излучения в в ультрафиолетовом (УФ) и инфракрасном (ИК) диапазонах.

Все квантово-механические расчеты были выполнены с использованием теории функционала электронной плотности (DFT), реализованной в программном пакете VASP [27, 28]. Обменно-корреляционный функционал вычислялся в приближении обобщенного градиента (GGA, *generalized-gradient-approximation*) в параметризации Пердю–Бурке–Ернзерхофа (PBE, Perdew–Burke–Ernzerhof) [29]. Для описания ион-электронного взаимодействия был использован метод присоединенных плоских волн (PAW, *projector augmented wave*) [30], при этом энергия обрезания плоских волн составляла 530 эВ. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводилось с помощью метода Монкхорста–Пака [31] с использованием решетки из $4 \times 2 \times 1$ k-точек. В данных вычислениях были применены дисперсионные поправки Гримма для описания ван-дер-ваальсового взаимодействия (метод DFT-D3) [32]. Оптимизация структур велась до тех пор, пока изменение силы, действующей на каждый атом, не становились менее 0.01 эВ/Å. Величина вакуумного промежутка, т.е. расстояние между периодически расположенными слоями исследуемых структур, составляла не менее 15 Å, что исключает влияние слоев друг на друга в не периодичном направлении.

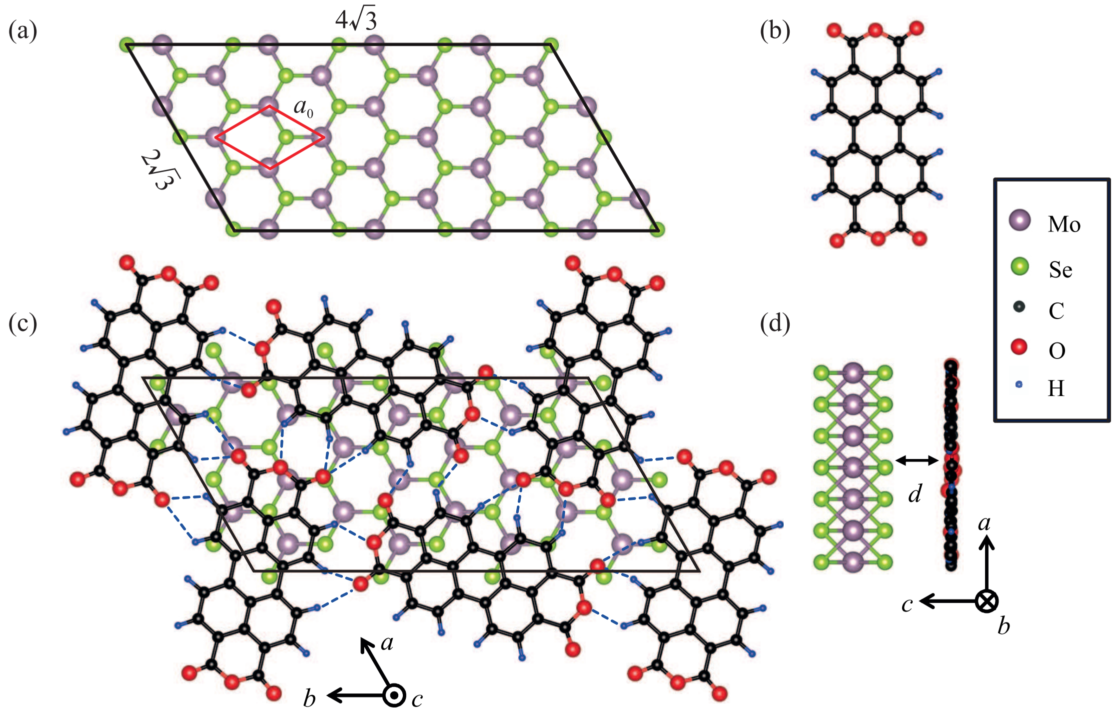

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Атомная структура монослоя $MoSe_2$. Элементарная ячейка обозначена красными линиями, суперъячейка $4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ обозначена черным параллелограммом. (b) – Структура молекулы PTCDA. (c)–(d) – Атомная структура гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA: (c) – вид сверху; (d) – вид сбоку. Элементарная ячейка гетероструктуры обозначена черным параллелограммом. Атомы молибдена, селена, углерода, кислорода и водорода обозначены фиолетовым, зеленым, коричневым, красным и синим цветами, соответственно

Коэффициент экстинкции был рассчитан с использованием суперпозиции осцилляторов Лоренца для моделирования зависящей от частоты света комплексной диэлектрической функции $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Вещественная часть ε_1 была найдена с помощью соотношения Крамерса–Кронига, а мнимая часть ε_2 была найдена с помощью суммирования по незаполненным состояниям [33]. С помощью диэлектрической функции нами был найден коэффициент экстинкции:

$$K(\lambda) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}\right]^{1/2}.$$

В работе были изучены электронные и оптические свойства гетероструктур $MoSe_2$/PTCDA. Атомные структуры гетероструктур и их составных частей приведены на рис. 1.

Ранее было экспериментально получено, что молекулы PTCDA способны образовывать многообразные двумерные кристаллические структуры на подложках различного типа [19, 23]. Например, адсорбированные на поверхности дисульфида молибдена молекулы PTCDA формируют упорядоченную двумерную плоскую структуру, в которой молекулы кислоты ориентированы "елочкой" [19, 24]. В данной работе была рассмотрена такая кристаллическая структура для молекул PTCDA.

Вначале была проведена геометрическая оптимизация гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA. Для построения гетероструктуры была использована $(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ суперъячейка диселенида молибдена $MoSe_2$ (черный параллелограмм, рис. 1a). Несоответствие параметров суперъячеек диселенида молибдена и молекулярного кристалла PTCDA было найдено как $\delta = \frac{a_{MoSe_2} - a_{PTCDA}}{a_{MoSe_2}}$, где a_{MoSe_2} и a_{PTCDA} – параметры ячеек монослоев $MoSe_2$ и PTCDA после процесса релаксации, которое составило 8.6 и 1.6 % по двум периодическим направлениям. В оптимизированной гетероструктуре слой $MoSe_2$ растянут на 0.7 и 0.4 % по направлениям x и y, а слой PTCDA сжат на 7.2 и 1.2 %, соответственно. Равновесное расстояние между слоями в гетероструктуре, найденное как минимальное расстояние между плоскостью атомов селена и молекул PTCDA, составило $d = 3.45$ Å.

Для изучения стабильности гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA была оценена энергия связывания слоя PTCDA и дисульфида молибдена:

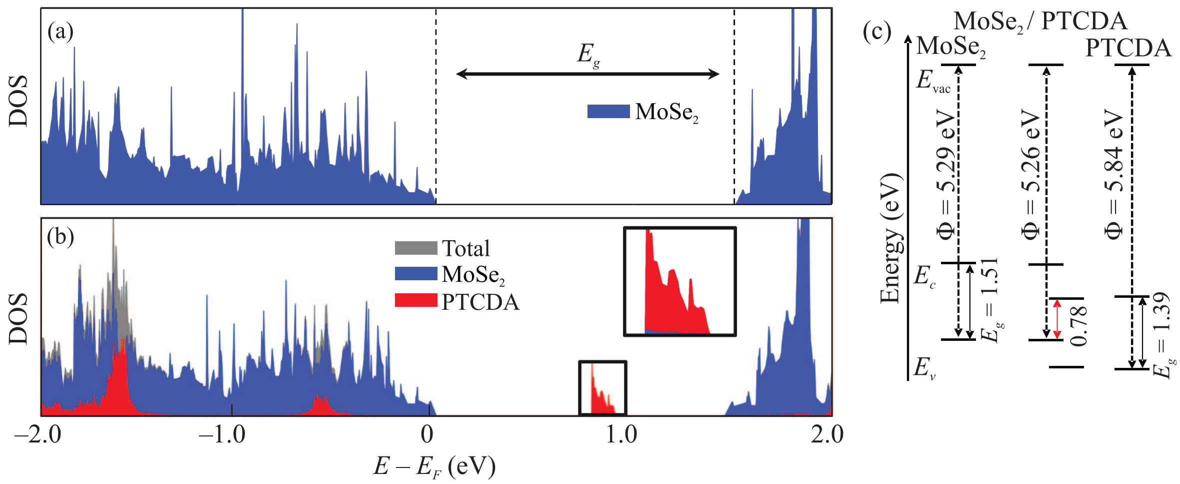

Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний: (a) – для чистого монослоя $MoSe_2$ и (b) – гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA, где E_g – ширина запрещенной зоны, E_F – энергия Ферми, (c) – положения краев зон (E_v – верх валентной зоны, E_c – низ зоны проводимости) гетероструктуры и ее составных частей относительно уровня вакуума (E_{vac}), где Φ – работа выхода

$$E_{\text{bind}} = \\ =(E[\text{MoSe}_2{+}\text{PTCDA}]-E[\text{PTCDA}]-E[\text{MoSe}_2])/N_{\text{mol}},$$

где $E[\text{MoSe}_2 + \text{PTCDA}]$, $E[\text{PTCDA}]$ и $E[\text{MoSe}_2]$ – это полные энергии гетероструктуры, монослоя молекул PTCDA и монослоя $MoSe_2$, N_{mol} – количество молекул PTCDA в рассматриваемой ячейке гетероструктуры.

Полученная энергия связывания составила −1.41 эВ/мол, что меньше, чем в молекулярном кристалле PTCDA (−2.19 эВ/мол), но превышает значение энергии связывания между молекулами PTCDA в мономолекулярном слое (−0.94 эВ/мол). Найденные значения энергии связывания и межслоевого расстояния говорят о слабом ван-дер-ваальсовом взаимодействии между слоями $MoSe_2$ и PTCDA. Отрицательная энергия связывания между молекулами PTCDA в мономолекулярном слое указывает на наличие связи между ними.

Стоит отметить, что слабое взаимодействие между слоями может привести к слабому изменению электронных свойств гетероструктуры по сравнению с составными частями. С помощью построения зависимости плотности электронных состояний от энергии электронов (DOS) были проанализированы изменения электронных свойств $MoSe_2$ и PTCDA после образования гетероструктуры.

Чистый монослой диселенида молибдена представляет собой прямозонный полупроводник, плотность электронных состояний для которого представлена на рис. 2a. Полученное значение ширины запрещенной зоны составляет $E_g = 1.51$ эВ, что несколько меньше, чем экспериментальное значение равное 1.8 эВ [34], в то же время монослой PTCDA обладает запрещенной зоной 1.39 эВ (рис. 2c).

Для оценки возможных наведенных магнитных моментов дополнительно был проведен спин-поляризованный расчет для исследуемой системы, показавший отсутствие спинового расщепления, что говорит об отсутствии магнитных свойств у гетероструктуры. Анализ DOS гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA показал наличие незанятых электронных состояний в области энергий 0.8 эВ (рис. 2b). Следует заметить, что в данном электронном состоянии также присутствует вклад от монослоя $MoSe_2$ (рис. 2b, вставка), что свидетельствует о переносе заряда между слоями в гетероструктуре. Таким образом, наличие слоя PTCDA приводит к возникновению электронных состояний в запрещенной зоне у монослоя $MoSe_2$ и p-допированию, что может отразиться на изменении его оптических свойств.

Для получения более подробной информации о природе и величине связывания между слоями молекулярного кристалла PTCDA и монослоя $MoSe_2$ в гетероструктуре, нами были построены разность плотностей электронных состояний гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA и ее составных частей (рис. 3a). Из рисунка видно, что перераспределение зарядов происходит в основном в области пространства между слоями.

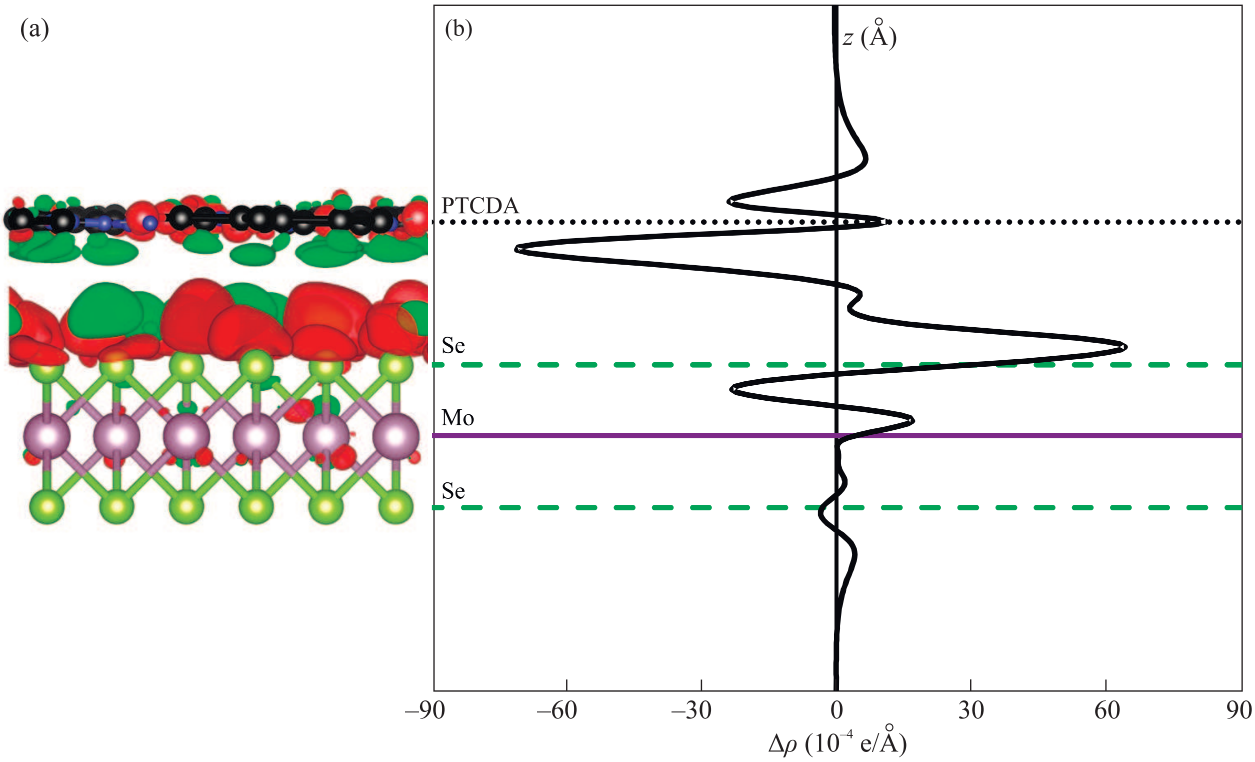

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Перераспределение электронной плотности между слоями в гетероструктуре $MoSe_2$/PTCDA (уровень изоповерхности 2×10^{-4} эВ/Å^3). Положительный (отток электронов) и отрицательный (накопление электронов) заряды обозначены красным и зеленым цветами, соответственно. (b) – Усредненное по плоскостям перераспределение зарядов для гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA. Положительное (отрицательное) значение соответствует увеличению (уменьшению) электронной плотности

Для количественного исследования перетекания зарядов между слоями $MoSe_2$ и PTCDA нами был проведен анализ с помощью дифференциальной плотности зарядов (рис. 3b), усредненной по атомным плоскостям, и с помощью метода Бадера [35].

Дифференциальная плотность зарядов позволяет качественно понять перераспределение зарядов за счет образования связей, и может быть найдена как разность усредненных по плоскостям плотностей зарядов гетероструктуры и ее компонентов:

$$\Delta\rho(z) = \rho_{\mathrm{H}}(z) - \rho_{\mathrm{MoSe_2}}(z) - \rho_{\mathrm{PTCDA}}(z),$$

где z – направление, перпендикулярное границе раздела гетероструктуры, $\rho_{\mathrm{H}}(z)$, $\rho_{\mathrm{MoSe_2}}(z)$, $\rho_{\mathrm{PTCDA}}(z)$ – усредненная по плоскостям плотность зарядов гетероструктуры, $MoSe_2$ и PTCDA, соответственно. Усредненная по плоскостям плотность зарядов была вычислена как $\rho(z) = \int_x \int_y \rho(x, y, z) dxdy$. Положительное (отрицательное) значение $\Delta\rho$ соответствует накоплению (потере) зарядовой плотности.

Расчеты показали, что в гетероструктуре происходит накопление электронов на слое PTCDA и отток электронов со слоя $MoSe_2$. Анализ зарядов с помощью метода Бадера подтверждает данный факт, также указывая на перетекание электронов со слоя $MoSe_2$ на слой PTCDA ($0.06\,e$ на молекулу). Таким образом, молекулы PTCDA на $MoSe_2$ проявляют себя как слабые акцепторы. Кроме того, благодаря перераспределению электронной плотности в монослое $MoSe_2$ возникает перпендикулярный дипольный момент 0.06 Д. В совокупности это может объяснить перенос энергии между составными частями гетероструктуры за счет диполь-дипольного взаимодействия (Ферстеровский перенос энергии).

Перетекание заряда между компонентами гетероструктуры неизбежно должно отразиться на оптических свойствах составных частей и гетероструктуры в целом. Для оценки перспектив применения гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA в качестве элемента для оптоэлектроники, нами было проведено сравнение оптических свойств чистых монослоев $MoSe_2$ и PTCDA со свойствами гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA. Поскольку монослои симметричны в направлениях x и y, то следует рассматривать только продольные и поперечные компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon_i^{\parallel}$ (параллель-

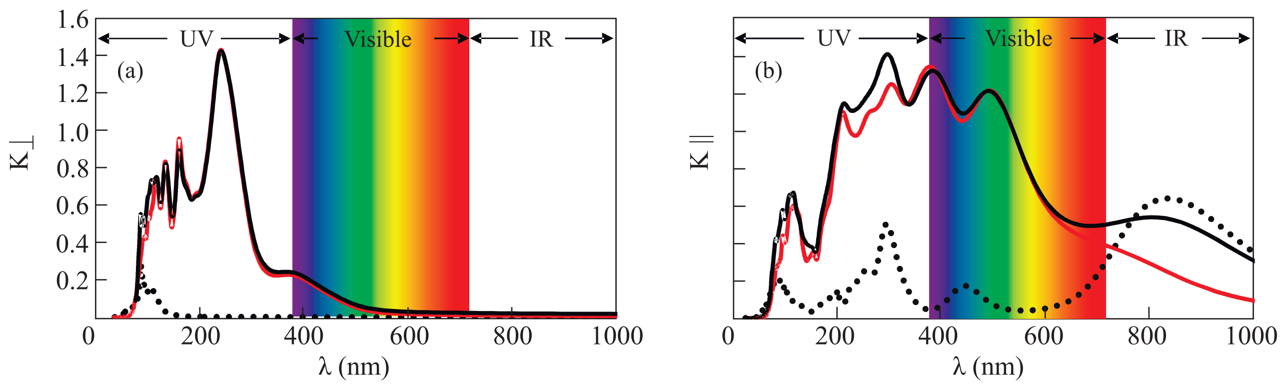

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента экстинкции от длины волны для монослоя $MoSe_2$ (красная линия), PTCDA (черная пунктирная линия) и гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA (черная линия) в перпендикулярном (a) и продольном (b) направлениях

но плоскости гетероструктуры) и $\varepsilon_i^{\perp}$ (перпендикулярно плоскости гетероструктуры). На основе полученных зависимостей компонент диэлектрических проницаемостей от длины волны нами были оценены коэффициенты экстинкции гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA и ее составных частей (рис. 4). Коэффициент экстинкции позволяет оценить, насколько сильно и на какой длине волны рассматриваемая гетероструктура способна поглощать излучение. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основной вклад в поглощение излучения связан с монослоем $MoSe_2$.

В случае облучения излучением, поляризованным нормально к поверхности гетероструктуры (рис. 4a), основной пик поглощения приходится на ультрафиолетовую область спектра (~240 нм), за что отвечает слой $MoSe_2$. Максимум поглощения мономолекулярного слоя PTCDA наблюдается в глубокой УФ области при длинах волн от 80 до 100 нм. Однако в случае облучения излучением, поляризованным в продольном направлении к границе раздела гетероструктуры, основные пики поглощения смещаются в видимую область спектра (рис. 4b). В этом случае в ближнем УФ диапазоне наблюдается существенный вклад в спектр поглощения от монослоя PTCDA (300 нм), который совпадает с основным пиком поглощения $MoSe_2$, что заметно усиливает поглощение всей гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA. Кроме того, в ближней ИК области спектра наблюдается интенсивное поглощение излучения мономолекулярным слоем PTCDA. На основе полученных пиков поглощения излучения можно говорить о возможности применения гетероструктур органика/неорганика в качестве детекторов излучения в широком диапазоне спектра, включая УФ и ИК излучения.

В данной работе впервые проведен комплексный теоретический анализ природы связывания между слоями в гетероструктуре $MoSe_2$/PTCDA на основе изучения распределения зарядовой плотности как с помощью дифференциальной плотности зарядов, так и методом Бадера. Количественная оценка перетекания заряда в гетероструктуре $MoSe_2$/PTCDA позволяет охарактеризовать молекулу PTCDA как обладающую слабыми акцепторными свойствами, что приводит к p-допированию монослоя $MoSe_2$. Полученные данные помогли объяснить особенности электронных свойств, таких как наличие незанятых электронных состояний в области энергий 0.8 эВ выше уровня Ферми. Расчет коэффициентов экстинкции показал перспективность применения гетероструктуры $MoSe_2$/PTCDA в качестве материала, способного поглощать излучение в широком оптическом диапазоне, и использовать такой материал в качестве УФ и ИК датчиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда # 18-73-10135.

Авторы благодарят межведомственный суперкомпьютерный центр РАН и информационно-вычислительный центр Новосибирского государственного университета за предоставление вычислительных ресурсов.

1. Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, УФН **188**, 3 (2018).
2. П. Л. Пех, П. В. Ратников, А. П. Силин, Письма в ЖЭТФ **111**, 80 (2020).
3. Д. Г. Квашнин, Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **105**, 230 (2017).
4. F. Yang, S. Cheng, X. Zhang, X. Ren, R. Li, H. Dong, and W. Hu, Adv. Mater. **30**, 1702415 (2018).

5. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, and S. C. Mannsfeld, Energy Environ. Sci. **7**, 2145 (2014).
6. A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, and J. R. Guest, Science **350**, 1513 (2015).
7. M. Chhowalla, Z. Liu, and H. Zhang, Chem. Soc. Rev. **44**, 2584 (2015).
8. A. J. Mannix, B. Kiraly, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, Nature Reviews Chemistry **1**, 1 (2017).
9. C. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, and G.-H. Nam, Chem. Rev. **117**, 6225 (2017).
10. J. J. Wolff and R. Wortmann, Journal Für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung **340**, 99 (1998).
11. L. Niu, X. Liu, C. Cong, C. Wu, D. Wu, T. R. Chang, H. Wang, Q. Zeng, J. Zhou, and X. Wang, Adv. Mater. **27**, 7800 (2015).
12. H.-C. Cheng, G. Wang, D. Li, Q. He, A. Yin, Y. Liu, H. Wu, M. Ding, Y. Huang, and X. Duan, Nano Lett. **16**, 367 (2016).
13. S. Presolski, L. Wang, A. H. Loo, A. Ambrosi, P. Lazar, V. Ranc, M. Otyepka, R. Zboril, O. Tomanec, J. Ugolotti, Z. Sofer, and M. Pumera, Chem. Mater. **29**, 2066 (2017).
14. Z. Wang, T. Wang, H. Wang, and D. Yan, Adv. Mater. **26**, 4582 (2014).
15. X. Liu, J. Gu, K. Ding, D. Fan, X. Hu, Y.-W. Tseng, Y.-H. Lee, V. Menon, and S. R. Forrest, Nano Lett. **17**, 3176 (2017).
16. S. M. Obaidulla, M. R. Habib, Y. Khan, Y. Kong, T. Liang, and M. Xu, Adv. Mater. Interf. **7**, 1901197 (2019).
17. F. Würthner, Chemical Communications **14**, 1564 (2004).
18. Z. Song, T. Schultz, Z. Ding, B. Lei, C. Han, P. Amsalem, T. Lin, D. Chi, S. L. Wong, and Y. J. Zheng, ACS Nano **11**, 9128 (2017).
19. C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, and W. Eisenmenger, Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter **93**, 365 (1994).
20. H. M. Zhang, J. B. Gustafsson, and L. S. O. Johansson, Chem. Phys. Lett. **485**, 69 (2010).
21. L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T.-L. Lee, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, Phys. Rev. Lett. **100**, 136103 (2008).
22. M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz, Nature **425**, 602 (2003).
23. H. Aldahhak, W. G. Schmidt, and E. Rauls, Surf. Sci. **617**, 242 (2013).
24. M. R. Habib, H. Li, Y. Kong, T. Liang, S. M. Obaidulla, S. Xie, S. Wang, X. Ma, H. Su, and M. Xu, Nanoscale **10**, 16107 (2018).
25. S. Wang, C. Chen, Z. Yu, Y. He, X. Chen, Q. Wan, Y. Shi, D. W. Zhang, H. Zhou, and X. Wang, Adv. Mater. **31**, 1806227 (2019).
26. J. Gu, X. Liu, E. Lin, Y.-H. Lee, S. R. Forrest, and V. M. Menon, ACS Photonics **5**, 100 (2018).
27. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
28. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
29. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
30. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
31. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
32. S. Grimme, J. Comput. Chem. **25**, 1463 (2004).
33. M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**, 045112 (2006).
34. E. S. Kadantsev and P. Hawrylak, Solid State Commun. **152**, 909 (2012).
35. G. A. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jonsson, Comput. Mater. Sci. **36**, 354 (2006).