

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201805291

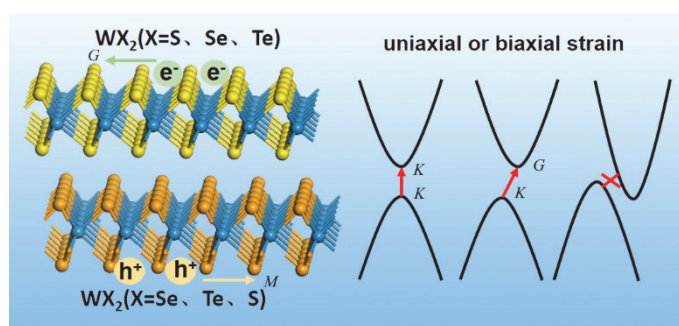
www.whxb.pku.edu.cn

## Theoretical Study on Intrinsic Structures and Properties of vdW Heterostructures of Transition Metal Dichalcogenides (WX<sub>2</sub>) and Effect of Strains

TAN Miao, ZHANG Lei, LIANG Wanzhen \*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

**Abstract:** Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) possess the potential to be widely applied in optoelectronic devices, sensors, photocatalysis, and many other fields because of their intrinsic physical, chemical, and mechanical properties. Generally, the van der Waals (vdW) heterostructures fabricated from these TMDs exhibit excellent electronic properties. However, the spectral responses of most vdW heterostructures are limited by the inherent band gaps; it is thus essential to tune the band gaps for specific applications. In this paper, we



performed a first-principles theoretical study on the structures and properties of WX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te), as well as the vdW heterostructures WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>. The impacts of the number of layers on the properties of WX<sub>2</sub> and the strain on the band gaps of vdW heterostructures were demonstrated. We found that every monolayer WX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te) is a direct gap semiconductor, and as the number of layers increases, their band gaps decrease and they become indirect bandgap semiconductors. The spin-orbit coupling (SOC) effect on their band structures is significant and can decrease the band gap by approximately 300 meV compared with those that do not incorporate SOC effects. The properties of WX<sub>2</sub> can be accurately described by the HSE06 + SOC approach. WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> heterostructures are direct gap semiconductors with band gaps of 1.10, 0.32, and 0.61 eV, respectively. These three heterostructures exhibit type-II band alignments, which facilitate photo-induced electron-hole separation. In addition, they have quite small electron and hole effective masses, indicating that the separated electrons and holes can move very quickly to reduce the recombination rate of electrons and holes. There is an explicit red-shift of the optical absorption spectra of the three heterostructures compared with those of the monolayer components, and the most obvious redshift occurs in WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>. Both uniaxial and biaxial strains can alter the band gaps of these vdW heterostructures. Once the strain exceeds 4%, a transition from semiconductor to metal characteristics occurs. This work provides a way to tune the electronic properties and band gaps of vdW heterostructures for incorporation in high-performance optoelectronic devices.

**Key Words:** 2D materials; TMDs; van der Waals heterostructure; Strain; Band gap

Received: April 9, 2018; Revised: May 14, 2018; Accepted: May 25, 2018; Published online: May 29, 2018.

\*Corresponding author. Email: liangwz@xmu.edu.cn; Tel.: +86-592-2184300.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21573177).

国家自然科学基金(21573177)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

# 基于二维材料 $WX_2$ 构建的范德华异质结的结构和性质及应变效应的理论研究

谭淼, 张磊, 梁万珍\*

厦门大学化学化工学院化学系, 能源材料化学协作创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

**摘要:** 二维材料过渡金属硫属化合物(TMDs), 因其优越的物理化学特性及其在光电子器件、光催化等领域的潜在应用价值, 得到了人们的广泛关注。基于 TMDs 材料可以构建具有不同性能的范德华(vdW)异质结, 但构建的异质结由于其固有的能带带隙大小限制了其在全光谱上的响应, 因而对其能带带隙调控变得十分重要。本文基于第一性原理方法系统地研究了 $WX_2$  ( $X = S, Se, Te$ )从单层到体相的结构和性质, 以及由此组装的 vdW 异质结构 $WS_2/WSe_2$ 、 $WS_2/WTe_2$ 和 $WSe_2/WTe_2$ 的结构和性质以及应力应变对异质结构的能带带隙的影响。结果表明: 结合 HSE06 泛函和自旋轨道耦合(SOC)效应的计算方案可以精确描述 $WX_2$ 体系; 异质结构 $WS_2/WSe_2$ ,  $WS_2/WTe_2$ 和 $WSe_2/WTe_2$ 呈现 type-II 能带分类; 在施加单轴或双轴的应力应变后, 能带带隙大小发生相应改变, 当晶格形变大于 4%后, 异质结构由半导体特性变成具有金属性。这些研究为光电子器件的设计提供了重要的指导意义。

**关键词:** 二维材料; TMDs; vdW异质结; 应力应变; 能带带隙

**中图分类号:** O649

## 1 引言

二维过渡金属硫属化合物(TMDs)具有诸多优良性质, 比如超高载流迁移率、适中的宽度带隙、Spin Valley 等特性, 因此它们被广泛应用于光电子器件、光催化以及超电容等相关领域<sup>1-5</sup>。典型的 TMDs 材料如 $MX_2$  ( $M = Mo, W, X = S, Se, Te$ )<sup>6-8</sup>, 是由三层原子组合而成, 上下层为 S 族元素, 中间层为过渡金属元素。人们发现当把不同组分的 TMDs 材料组合在一起后可以得到性质更加独特的异质结构, 如 $MoS_2/WS_2$ <sup>9-11</sup>、 $MoS_2/MoSe_2$ <sup>12</sup>、 $MoSe_2/WSe_2$ <sup>13</sup>、 $MoS_2/MoTe_2$ <sup>14</sup>等。与传统的异质结构相比, 基于 TMDs 二维材料构建的范德华异质结构具有较小的界面晶格失配度, 制备操作简单等优势, 是运用于电子学和光电子学领域的理想材料<sup>15-18</sup>。然而, 有文献报导大部分的范德华异质结构由于组成材料固有的能隙限制了其在全光谱上的响应<sup>16,19</sup>, 因此, 调控范德华异质结构的能带带隙是具有十分重要意义的研究课题。

为了调控 TMD 范德华异质结构的能带, 人们已经进行了大量的理论和实验研究, 目前主要侧重于通过改变层间耦合效应, 施加单轴或双轴效应等方式进行调整<sup>20-25</sup>。例如, Chou 课题组<sup>26</sup>发现通过旋转 $MoS_2/WSe_2$ 范德华异质结构的上下组分可以实现不同的 Moiré 模式组合, 这些不同的 Moiré 模式具有不同的层间耦合效应, 同时这种双层异质结构仍保留直隙半导体特征。Lu 课题组<sup>27</sup>通过对 $MX_2/MoS_2$  ( $M = Mo, Cr, W; X = S, Se$ )范德

华异质结构施加单轴或双轴应力发现, 异质结构会发生从直隙半导体转变成间隙半导体, 当应力超过一定值后, 异质结构从半导体性质变成金属性。同时, Shih 课题组<sup>28</sup>对水平拼接的 $WS_2-MoS_2$ 异质结构进行了研究, 通过对 $MoS_2$ 区域的晶格失配度进行改变应力大小, 结果表明, 每改变一个压力单位时能带带隙减小 $(0.52 \pm 0.1)$  eV, 同时应力的改变会使异质结构由典型的 type-II 能带结构转变成 type-I 能带结构。基于此, 本文在前人工作的基础上继续进行进一步的研究, 研究对象为包含过渡金属 W 元素的 TMD 材料 $WX_2$  ( $X = S, Se, Te$ )。

众所周知, 在 TMDs 中除 $MoS_2$ 材料之外,  $WS_2$ 也是一种十分特殊的材料<sup>29</sup>。首先, 单层 $WS_2$ 是能带带隙为 2 eV 的直隙半导体材料<sup>30</sup>, 同时有着较高的载流子迁移速率<sup>31</sup>。此外, 由于重原子 W 的存在,  $WS_2$ 结构中的自旋轨道耦合效应(SOC)会引起明显的价带能级劈裂<sup>32</sup>, 价带劈裂值为 426 meV, 是 $MoS_2$ 的价带劈裂值(150 meV)的 3 倍左右, 使其 Valley hall effect 更加明显<sup>33</sup>。因此, 过渡金属 W 系列的 $WX_2$  ( $X = S, Se, Te$ )材料引发了人们的广泛的关注。目前, 理论上大多采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函对于 $WX_2$ 体系进行理论研究<sup>34-36</sup>, 然而 PBE 泛函会明显低估其能隙, 同时 W 原子具有非常强的自旋轨道耦合效应, 所以必须使用更高精度的方法来进行模拟。本文主要以钨原子硫族化合物 $WX_2$  ( $X = S, Se, Te$ )作为研究对象, 采用高精度的杂化泛函 HSE06<sup>37</sup>外

加 SOC 效应来系统地研究这三种材料从单层到体相的电子结构性质和能带结构的变化；同时理论探究 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 三种不同的范德华异质结构的电子结构性质的差异以及外加应力如何调控这三种不同范德华异质结构的能带结构。

## 2 理论计算方法

本文所有的计算均是采用密度泛函理论 (DFT) 与投影缀加波 (PAW) 相结合的方法, 利用 VSAP 软件完成。结构优化采用广义梯度近似法 (GGA) 下的 PBE 泛函<sup>38</sup> 进行计算, 电子结构及光学性质的计算则使用高精度的杂化泛函 HSE06 外加考虑 SOC 效应的方案。对 WX<sub>2</sub> 单层结构, 本文选用 1 × 1 × 1 最小单胞; 对于三种异质结构, 本文均采用了 2 × 2 × 1 超晶胞进行模拟计算。为了考虑层间弱的范德华相互作用, 本文采用了 DFT-D2 方法<sup>39</sup> 进行色散校正。此外, 平面波基组截断能设定为 500 eV, 力的收敛标准设置为 0.1 eV·nm<sup>-1</sup>。为了消除相邻 slab 模型的相互作用, 本文将真空层设为 1.5 nm。所有模型在结构优化时均采用以 Gamma 点为中心的 12 × 12 × 1 格点取样, 电子结构相关性质计算均采用以 Gamma 点为中心的 3 × 3 × 1 的 K 点取样。

当物质受到外力作用时, 物质内部会产生相应的内力以抵抗外力的影响, 试图还原到未受到外力时的初始状态。因此, 对材料施加应力, 材料会发生一定的形变, 从而改变其内在电子结构性质。本文通过改变 TMDs 异质结构的晶格参数来施加相应的拉伸或者压缩应力, 实现应变过程。应力大小由晶格形变常数  $\varepsilon_{xy}$  表示,  $\varepsilon_{xy}$  定义为:

$$\varepsilon_{xy} = [(a_2, b_2) - (a_1, b_1)] / (a_1, b_1)$$

上式中  $a_1$ 、 $b_1$  表示为未加应力前的  $x$  轴、 $y$  轴的晶格常数,  $a_2$ 、 $b_2$  则表示为加入应力后  $x$  轴、 $y$  轴的晶格常数。负号代表压缩, 正号表示拉伸。

## 3 结果与讨论

### 3.1 层数对 WX<sub>2</sub> (X = S、Se、Te) 材料的性质的影响

本文首先测试了不同的泛函以及有无考虑 SOC 对 WX<sub>2</sub> 体系性质的影响。表 1 展示了单层、双层和体相下 WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 和 WTe<sub>2</sub> 三种材料在四种不同的计算方案 (PBE、PBE+SOC、HSE06、HSE06+SOC) 下的计算结果。同时表中也给出了相应材料的实验值以及前人的计算值。

通过表 1 中的结果分析发现, SOC 效应显著影响 WX<sub>2</sub> 材料的带隙。相对于采用 PBE 和 HSE06 计算得到的能隙, PBE+SOC 和 HSE06+SOC 的计算果表明 SOC 效应会使能隙降低约 300 meV。这主要来源于重金属原子 W 引发的自旋轨道耦合效应。相较于实验结果<sup>39</sup>, HSE06 杂化泛函会显著高估 WX<sub>2</sub> 能带带隙, 而 PBE 会低估其能带带隙, HSE06+SOC 的计算结果可以和实验值有很好的符合。此外, 本文采用 HSE06+SOC 计算得到的单层 WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 和 WTe<sub>2</sub> 的能带带隙分别是 2.09、1.69 和 1.12 eV, 和前人的理论计算结果相一致<sup>40</sup>。因此, 以下所有计算均在 HSE06+SOC 计算方案下完成。

为了进一步探究 SOC 对能带结构的影响, 本文使用 HSE06+SOC 分别计算了 WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 和 WTe<sub>2</sub> 三种材料从单层到体相的能带结构, 如图 1 所示。从图中可以看出, WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 材料在体相状态时, 均是间接带隙半导体, 带隙大小分别是 1.45 和 1.33 eV, 电子跃迁主要是以从 G 点到 T 点 (K 与 G 之间) 的间接跃迁。随着层数减小到双层时, 尺寸效应使其能带带隙会进一步增大, 二者能带带隙分别达到 1.84 和 1.57 eV。相比于体相材料, 单层 WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 均为直隙半导体, 能带带隙大小分别是 2.09 和 1.69 eV。同时, 单层材料在导带底和价带顶处的能带曲率很大, 可以预测其有着较小的有效载流子质量, 这也进一步验证了 WX<sub>2</sub> 材料具有优异的载流子传输特性。对于 WTe<sub>2</sub> 材料, 本文发现从体相到双层再到单层, 其均是间接带隙半导体, 其能带带隙也随着层数的减小不断增

表 1 不同泛函计算得到的单层、双层和体相 WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 和 WTe<sub>2</sub> 材料的能隙

Table 1 Calculated bandgaps of monolayer, bilayer, and bulk of WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> and WTe<sub>2</sub> by the first-principles approach with different exchange-correlation (xc) functionals and with/without SOC effect involved.

	Monolayer			Bilayer		Bulk		
	PBE	PBE + SOC	HSE06	HSE06 + SOC	Theor.	HSE06 + SOC	HSE06 + SOC	Expt. <sup>40</sup>
WS <sub>2</sub>	1.94	1.62	2.39	2.09	2.1 <sup>32</sup>	1.84	1.45	1.4
WSe <sub>2</sub>	1.59	1.28	2.08	1.69	1.7 <sup>39</sup>	1.57	1.33	1.2
WTe <sub>2</sub>	/	/	/	1.12	1.1 <sup>39</sup>	1.02	0.84	/

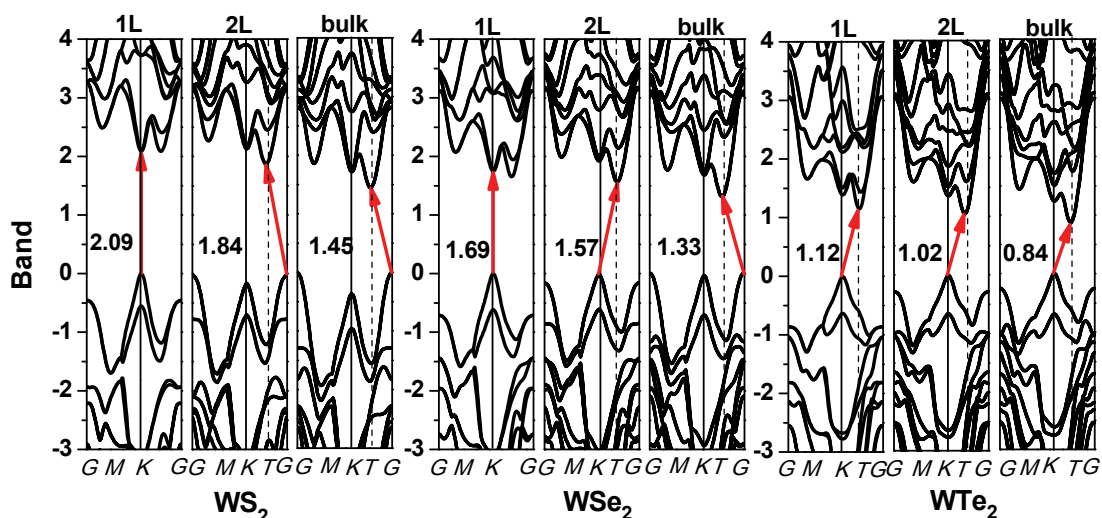


图 1 在 HSE06+SOC 计算方法下得到的单层, 双层到体相  $WS_2$ 、 $WSe_2$  和  $WTe_2$  材料的能带图

Fig. 1 Calculated band structures of monolayer, bilayer, and bulk  $WS_2$ ,  $WSe_2$  and  $WTe_2$  by HSE06 + SOC.

大, 分别是 0.84、1.02 和 1.12 eV, 其吸光主要在近红外区。纵向来看, 随着硫族元素自上而下周期不断增大,  $WS_2$ 、 $WSe_2$  和  $WTe_2$  的能带带隙不断减小。因此, 通过替换不同的非金属可以有效地调控材料性质, 实现从可见光到近红外光的全光谱吸收。

### 3.2 $WS_2/WSe_2$ 、 $WS_2/WTe_2$ 和 $WSe_2/WTe_2$ 的结构和性质

为了进一步调控  $WX_2$  材料的电子结构, 本文  $WS_2$ 、 $WSe_2$  和  $WTe_2$  单层材料通过两两组合构建三种不同的范德华异质结构, 它们分别是  $WS_2/WSe_2$ 、 $WS_2/WTe_2$  和  $WSe_2/WTe_2$ 。图 2 给出  $WS_2/WSe_2$  异质结构的四种堆垛方式结构示意图。我们对其进行了结构优化和能量计算, 发现四种模型能量相近, 故本文后续计算采用了其中一种较易构建的 T 型堆垛方式。三种单层材料以及

$WS_2/WSe_2$ 、 $WS_2/WTe_2$  和  $WSe_2/WTe_2$  三种异质结构优化后的晶格参数归纳在表 2 当中, 相应的异

表 2 三种单层材料以及  $WS_2/WSe_2$ 、 $WS_2/WTe_2$  和  $WSe_2/WTe_2$  异质结构的晶格参数、层间距离和晶格失配度  
Table 2 Optimized interlayer distances lattice constants (in unit of nm), mismatch and of three monolayers, and  $WS_2/WSe_2$ ,  $WSe_2/WTe_2$  and  $WSe_2/WTe_2$  heterostructures, respectively.

	$d/nm$	$a/nm$	$b/nm$	$c/nm$	Mismatch
$WS_2$	\	0.32	0.32	2	\
$WSe_2$	\	0.33	0.33	2	\
$WTe_2$	\	0.35	0.35	2	\
$WS_2/WSe_2$	0.31	0.32	0.32	3	5%
$WS_2/WTe_2$	0.31	0.33	0.33	3	2%
$WSe_2/WTe_2$	0.32	0.34	0.34	3	3%

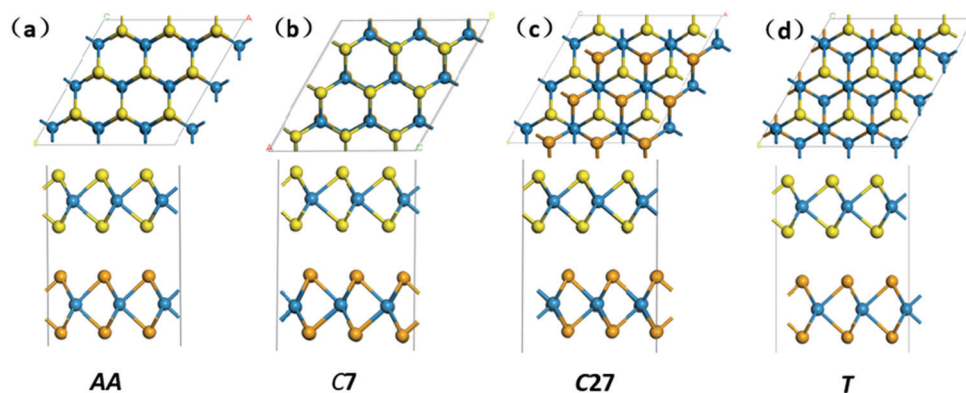


图 2  $WS_2/WSe_2$  异质结构的四种堆垛构型的正视图和俯视图

Fig. 2 The top and front views of optimized  $WS_2/WSe_2$  heterostructure with four packing ways.

Blue, yellow and brown balls donate W, S and Se atoms, respectively. Color online.

质结晶格失配度( $\leq 5\%$ )也一并给出。另外,从表2中可以看到三种异质结构的层间距离分别为0.31、0.31和0.32 nm,均处于范德华相互作用范畴。 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 异质结构拥有最大的层间距离(0.32 nm)。众所周知,结构决定性质,本文随即计算了这三种不同异质结构的态密度和能带结构图,结果见图3。图3a给出了 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结构的态密度和分态密度图,其价带主要是由 $\text{WSe}_2$ 中的W原子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组成,而导带主要是 $\text{WS}_2$ 中W原子的 $d_z$ 轨道贡献。如此一来,在光照激发下,电子会从 $\text{WSe}_2$ 原子层转移到 $\text{WS}_2$ 原子层,实现电子的空间转移和激子的有效分离。接下来,从 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结构的能带结构图上(图3b)可以看出, $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结构是在K点处具有直接跃迁特性的半导体材料,其能带带隙为1.10 eV。相较单层的 $\text{WS}_2$  (2.09 eV)、 $\text{WSe}_2$  (1.69 eV),异质结构的能隙降低,说明组合后的 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 异质结构中有着明显不同于体相的性质。

相似地,本文还计算了 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 、 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 范德华异质结构的态密度图和能带结构图,结果见图3c-f,通过对态密度图和分态密度图以及轨道密度图的分析可以看出, $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 均具有典型的type-II能带结构。和 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 类似, $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 的价带顶同样地是 $\text{WTe}_2$ 中的W原子的 $d_{x^2-y^2}$ 贡献,导带

部分别由 $\text{WS}_2$ 和 $\text{WSe}_2$ 的W原子的 $d_z$ 组成。 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 都是直接带隙半导体,能带带隙大小分别是0.32和0.61 eV。为了更直观的反应导带底和价带顶轨道的分布,文中给出上述三种异质结构的导带底和价带顶的部分电荷密度,见图4。以 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 为例,价带顶处的电荷密度主要分布在上层的 $\text{WSe}_2$ 中,而导带底的电荷密度图主要分布在下层 $\text{WS}_2$ 中,这也表明了光激发可以有效实现electron-hole的空间分离,提高装置的性能。 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 异质结构也都有着相似的载流子空间分离能力。

为了方便对比,图中还给出了对应的单层结构的吸收谱图。从图5可以看出,三种异质结构的吸收光谱相较于对应的单层材料都有着一定程度的红移现象,尤其是 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 异质结构最为明显,这也和上文能带结构的结果相一致。这也说明 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 的结构相较于单层 $\text{WSe}_2$ 和 $\text{WTe}_2$ 有着明显的变化。另外,对于 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 异质结构,由于不同组分的性质相互叠加,其在可见光区有很好的吸收。相似地, $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 和 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 异质结构的吸收光谱也有很大的增强。

众所周知,载流子有效质量是描述材料特性的一个重要物理量。本文还给出了 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 三种范德华异质结构的有效载流子质量,如表3所示。通常来说,有效质

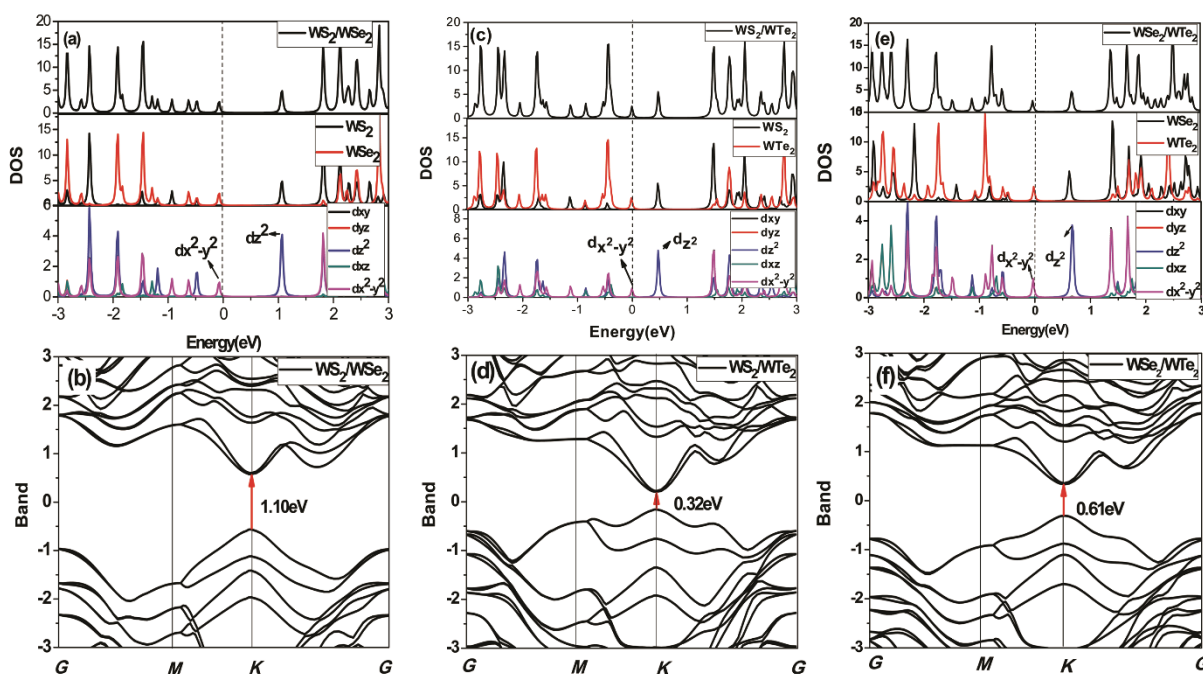


图3 (a, b) $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、(c, d) $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和(e, f) $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 异质结构的态密度图和能带密度图

Fig.3 DOSs and band structures of heterostructures (a, b)  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ , (c, d)  $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$  and (e, f)  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ , respectively.

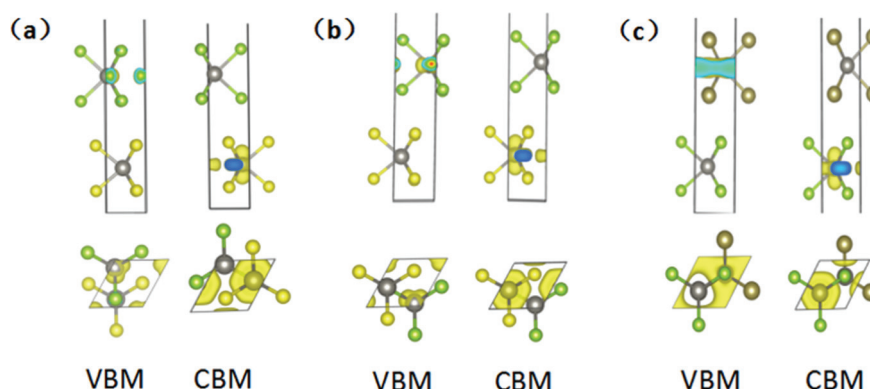


图4 (a)  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、(b)  $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 、(c)  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$  异质结构的价带顶(VBM)和导带底(CBM)的局域电荷密度图  
Fig. 4 Partial charge densities of valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of (a)  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ , (b)  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ , (c)  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$  vdW heterostructures.

Here W, S and Te are in gray, yellow and brown, respectively.

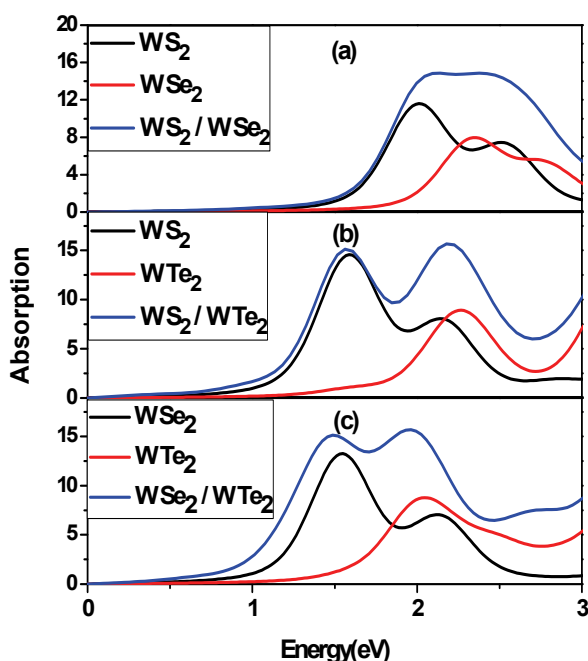


图5 (a)  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、(b)  $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$  和(c)  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$  范德华异质结构的吸收光谱图

Fig. 5 Absorption spectra of heterostructures (a)  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ , (b)  $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$  and (c)  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ , respectively.

量越小越有利于电子或者空穴的迁移。通过结果可以得出三种异质结构在  $K$  点处沿着  $K-M$  方向相比  $K-G$  方向有着较小的空穴有效质量, 表明空穴更倾向于沿着  $K-M$  方向迁移。有趣的是, 三种异质结构的在  $K$  点处沿着  $K-G$  方向相比较沿着  $K-M$  方向有着较小的电子有效质量, 这说明电子在导带中更容易沿着  $K-G$  方向迁移。导带和价带上电子和空穴在不同的方向上的迁移, 进一步实现了激子的空间分离, 提高了在器件中的光电转化效率。

表3  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 、 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$  三种异质结构在  $K$  点处的有效电子质量

Table 3 Effective mass of  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ ,  $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$  and  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$  heterostructures at  $K$  point.

	VBM		CBM	
	$m_{K \rightarrow M}$	$m_{K \rightarrow G}$	$m_{K \rightarrow M}$	$m_{K \rightarrow G}$
$\text{WS}_2/\text{WSe}_2$	0.051	2.73	0.45	0.43
$\text{WS}_2/\text{WTe}_2$	0.00024	5.96	0.75	0.40
$\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$	0.0017	5.96	0.75	0.40

### 3.3 外加应力对 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$ 和 $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$ 能带结构的影响

应力应变也是调控电子结构性质的重要手段之一。因此, 本文还系统地研究了应力应变对  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{WS}_2/\text{WTe}_2$  和  $\text{WSe}_2/\text{WTe}_2$  三种范德华异质结构的能带结构的影响。施加的应力大小的变化范围从  $-10\%$  增加到  $+10\%$ 。对于应力的方向本文采用了 3 种情况, 分别是沿着晶格  $a$  方向进行拉伸或压缩(记作 strain- $a\%$ )、沿着晶格  $b$  方向拉伸或压缩(记作 strain- $b\%$ )和  $ab$  双轴共同伸缩(记作 biaxial- $ab\%$ )。

本文首先探究了应力应变对  $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$  异质结构的性质的影响。文章提取不同应力下材料的最高对称点及其对应的能级位置对不同应力进行作图, 如图 6 所示。 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2$  异质结构沿着  $a$  或者  $b$  方向做单轴拉伸时, 其都是直接带隙半导体, 且带隙随着拉伸程度增大而不断减小。与之相反, 若沿着  $a$  或者  $b$  做单轴压缩, 其会从直接带隙转变成间接带隙, 主要都是从  $K$  到  $T$  点处的跃迁, 同时带隙会先增大后减小。若对  $ab$  方向同时进行双轴拉伸时, 当拉伸力应力  $> 4\%$  的时候, 其会发生从半导体到金属性质的转变。以拉伸力为  $6\%$  和

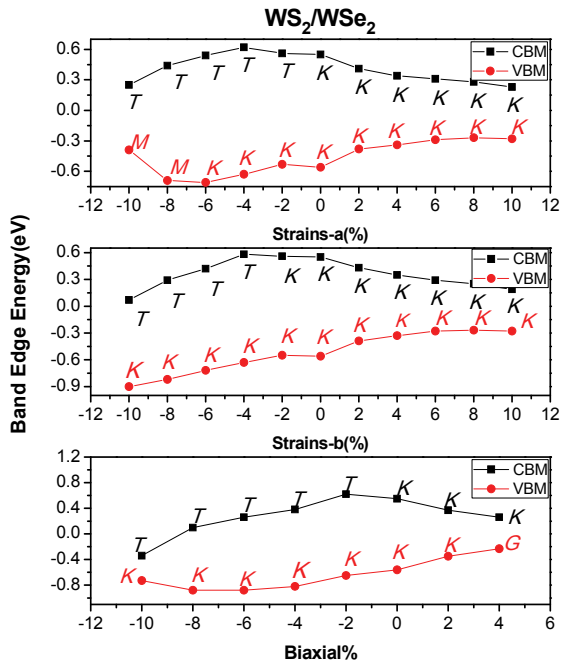


图6 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>的导带底和价带顶的能级位置在单轴a方向、单轴b方向和双轴ab方向上随着应力变化的示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the energy levels of CBM and VBM of WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> varied with the strains along with uniaxial-a, uniaxial-b and biaxial-ab directions.

8%的情况为例，双轴拉伸力为6%和8%时，能带结构如图7所示，此时其能带结构已经显示其为无带隙且具有金属性，此时已经没有严格意义上的VBM和CBM的概念。这也说明应力大小和方

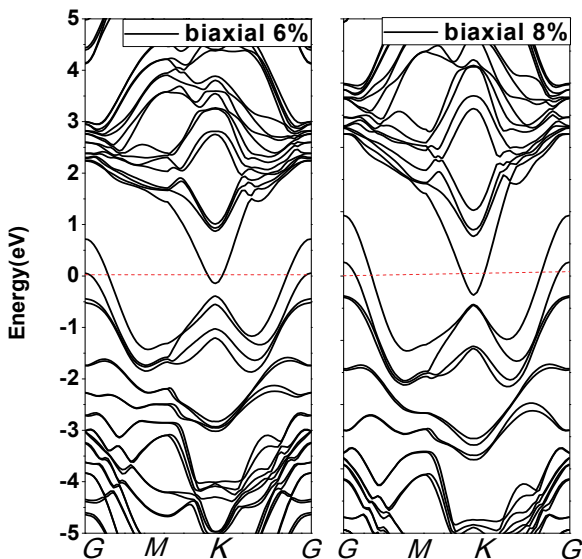


图7 当双轴拉伸力为6%和8%,WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>异质结构的能带结构图

Fig. 7 The band structure of WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> under 6% and 8% strains along with biaxial-ab direction.

向会对 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 异质结构的电子结构性质产生不同的影响。

相似地，本文用同样的方式研究了在同样方向，施加同等间隔大小的拉伸或者压缩力对 WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 异质结构的影响，观察其能带结构中导带底和价带顶的能级位置随着应力应变的改变，分别见图8和图9。

在图8中，WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 异质结构中无论在a轴方向上施加拉伸还是压缩，若应力小于等于2%时，能带间隙值都将增大，并且都是直接带隙。当拉伸和压缩的应力大于2%时，其会出现直接跃迁到间接跃迁的转变。特别是，当应力大于4%时，WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 异质结构将从半导体性质变成金属性质(能带结构类似于图7)。同样地，这种半导体变金属特性也会发生在b轴和ab轴拉伸方向。在b轴方向，随着施加b轴的压缩力不断增大，带隙增大后迅速减小。当应力小于-2%的时候，跃迁方式由直接变间接的。在ab轴压缩力方向有着同样的趋势。

在图9中，WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 异质结构在a轴方向施加拉伸，能带带隙值先增后减小，在0-6%拉伸

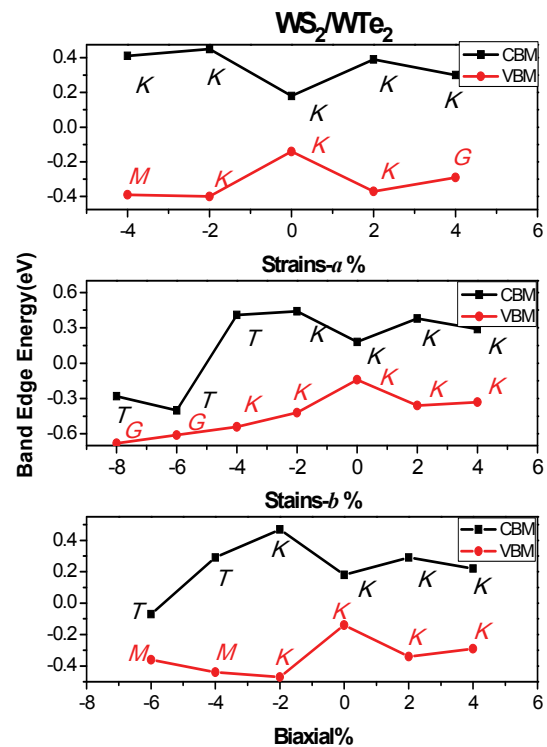


图8 WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 导带底和价带顶的能级位置在单轴a方向、单轴b方向和双轴ab方向上随着应力变化的示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the energy levels of CBM and VBM of WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> varied with the strains along with uniaxial-a, uniaxial-b and biaxial-ab directions.

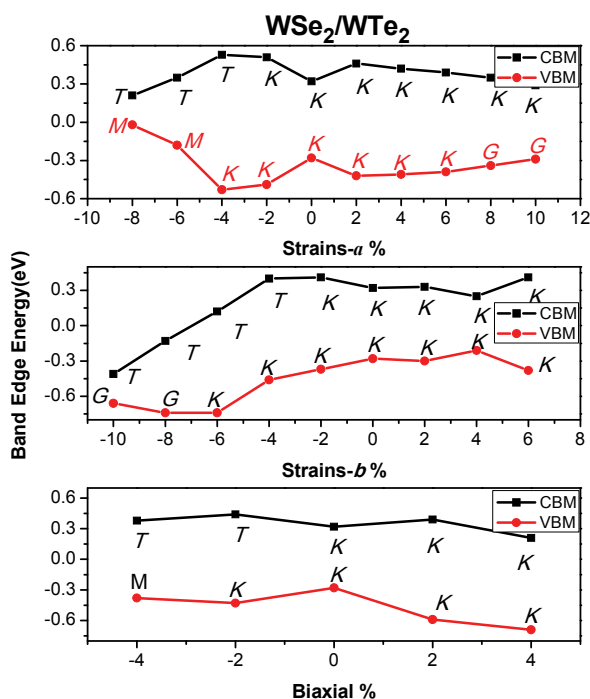


图9 WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> 导带底和价带顶的能级位置在单轴 *a* 方向、单轴 *b* 方向和双轴 *ab* 方向上随着应力变化的示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the energy levels of CBM and VBM of WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub> varied with the strains along with uniaxial-*a*, uniaxial-*b* and biaxial-*ab* directions.

力中跃迁方式仍保持直接间隙, 8%–10%转变为间接跃迁。在 *b* 轴在压缩力方向能带值迅速陡增后迅速减小, 8%之后能带间隙消失,

直接变间接跃迁。在 *b* 轴施加拉伸力后能带带隙先微弱减小后再增大, 跃迁方式一直保持在 *K* 点电子直接跃迁方式。在 *b* 轴施加压缩力后能带值先增后减小, 且价带顶和导带底大幅度降低。而在对 *ab* 双轴施加压力, 无论是拉伸力或者压缩力在压力大于 4%之后, 异质结构由半导体变成金属(能带结构类似于图 7), 在施加拉伸力中能带间隙值变大, 电子仍保留在 *K* 点直接跃迁方式。

#### 4 结论

本文通过第一性原理计算, 首先系统研究了泛函、自旋轨道耦合和材料层数对 WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>和 WTe<sub>2</sub>材料性质的影响。计算结果发现, SOC对单层 WX<sub>2</sub>体系的性质有着很明显的影 响, 而且这种效果不可忽略, 同时, PBE泛函会低估体系的能带带隙而HSE06会高估能带值, HSE06 + SOC可以给出准确的能带带隙。因此, 对 WX<sub>2</sub>体系来说, HSE06 + SOC是可靠的。

随后, 本文利用HSE06 + SOC计算方案研究了 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>和WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>三种范德华异

质结构的几何结构和性质。通过计算发现, 三种异质结构均是直接带隙半导体, 且能带带隙分别是 1.10、0.32和0.61 eV; 三种异质结构均具有Type-II型能带结构, 在光激发后, 载流子可以在空间上有效的分离, 加上三种材料的载流子有效质量都比较小, 也预示着分离后的电子或者空穴可以更快的迁移, 减小激子复合, 提高材料的光电转化效率。

最后, 通过研究应力应变对三种范德华异质结构 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>和WSe<sub>2</sub>/WTe<sub>2</sub>的能带结构的影响, 发现通过改变应力的 大小、方向可以实现三种异质结构的能带带隙调控, 包括产生从半导体到金属、直隙到间接的转变。

希望本文的工作可以给材料的实验设计以及应用提供一些借鉴。

#### References

- (1) Yin, Z.; Li, H.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y.; Sun, Y.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X.; Zhang, H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 74. doi: 10.1021/nn2024557
- (2) Lu, Q.; Yu, Y.; Ma, Q.; Chen, B.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1917. doi: 10.1002/adma.201503270
- (3) Arul, N. S.; Han, J. I. *Mater. Lett.* **2016**, *181*, 345. doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.065
- (4) Sun, Z.; Martinez, A.; Wang, F. *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 227. doi: 10.1038/nphoton.2016.15
- (5) Xia, F.; Wang, H.; Xiao, D.; Dubey, M. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 899. doi: 10.1038/nphoton.2014.271
- (6) Gupta, A.; Sakthivel, T.; Seal, S. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, *73*, 44. doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002
- (7) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. *Nat Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699. doi: 10.1038/nnano.2012.193
- (8) Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Xiao, D.; Son, Y.; Strano, M. S.; Cooper, V.; et al. *ACS Nano* **2015**, *9*, 11509. doi: 10.1021/acs.nano.5b05556
- (9) Huo, N.; Kang, J.; Wei, Z.; Li, S. S.; Li, J.; Wei, S. H. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7025. doi: 10.1002/adfm.201401504
- (10) Choudhary, N.; Park, J.; Hwang, J. Y.; Chung, H. S.; Dumas, K. H.; Khondaker, S. I.; Choi, W.; Jung, Y. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25456. doi: 10.1038/srep25456
- (11) Yu, W. J.; Liu, Y.; Zhou, H.; Yin, A.; Li, Z.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 952. doi: 10.1038/nnano.2013.219
- (12) Ceballos, F.; Bellus, M. Z.; Chiu, H. Y.; Zhao, H. *ACS Nano* **2014**, *8*, 12717. doi: 10.1021/nn505736z
- (13) Huang, C.; Wu, S.; Sanchez, A. M.; Peters, J. J. P.; Beanland, R.; Ross, J. S.; Rivera, P.; Yao, W.; Cobden, D. H.; Xu, X. *Nat. Mater.*



- 2014, 13, 1096. doi: 10.1038/nmat4064
- (14) Zhang, K.; Zhang, T.; Cheng, G.; Li, T.; Wang, S.; Wei, W.; Zhou, X.; Yu, W.; Sun, Y.; Wang, P.; *et al. ACS Nano* **2016**, 10, 3852. doi: 10.1021/acsnano.6b00980
- (15) Zhang, W.; Wang, Q.; Chen, Y.; Wang, Z.; Andrew, T. S. W. *2D Mater.* **2016**, 3, 022001. doi: 10.1088/2053-1583/3/2/022001
- (16) Britnell, L.; Ribeiro, R. M.; Eckmann, A.; Jalil, R.; Belle, B. D.; Mishchenko, A.; Kim, Y. J.; Gorbachev, R. V.; Georgiou, T.; Morozov, S. V.; *et al. Science* **2013**, 340, 1311. doi: 10.1126/science.1235547
- (17) Chen, Y.; Wang, X.; Wu, G.; Wang, Z.; Fang, H.; Lin, T.; Sun, S.; Shen, H.; Hu, W.; Wang, J.; *et al. Small* **2018**, 14, 1703293. doi: 10.1002/sml.201703293
- (18) Mak, K. F.; Shan, J. *Nat. Photonics* **2016**, 10, 216. doi: 10.1038/nphoton.2015.282
- (19) Chen, Y.; Xi, J.; Dumcenco, D. O.; Liu, Z.; Suenaga, K.; Wang, D.; Shuai, Z.; Huang, Y. S.; Xie, L. *ACS Nano* **2013**, 7, 4610. doi: 10.1021/nn401420h
- (20) Johari, P.; Shenoy, V. B. *ACS Nano* **2012**, 6, 5449. doi: 10.1021/nn301320r
- (21) Kang, J.; Li, J.; Li, S. S.; Xia, J. B.; Wang, L. W. *Nano Lett.* **2013**, 13, 5485. doi: 10.1021/nl4030648
- (22) Rathi, S.; Lee, I.; Lim, D.; Wang, J.; Ochiai, Y.; Aoki, N.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Lee, G. H.; Yu, Y. J.; *et al. Nano Lett.* **2015**, 15, 5017. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01030
- (23) Gong, Y.; Lin, J.; Wang, X.; Shi, G.; Lei, S.; Lin, Z.; Zou, X.; Ye, G.; Vajtai, R.; Yakobson, B. I.; *et al. Nat. Mater.* **2014**, 13, 1135. doi: 10.1038/nmat4091
- (24) Zeng, Q.; Wang, H.; Fu, W.; Gong, Y.; Zhou, W.; Ajayan, P. M.; Lou, J.; Liu, Z. *Small* **2014**, 11, 1868. doi: 10.1002/sml.201402380
- (25) Kou, L.; Frauenheim, T.; Chen, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1730. doi: 10.1021/jz400668d
- (26) Zhang, C.; Chuu, C. P.; Ren, X.; Li, M. Y.; Li, L. J.; Jin, C.; Chou, M. Y.; Shih, C. K. *Sci. Adv.* **2017**, 3, 1. doi: 10.1126/sciadv.1601459
- (27) Lu, N.; Guo, H.; Li, L.; Dai, J.; Wang, L.; Mei, W. N.; Wu, X.; Zeng, X. C. *Nanoscale* **2014**, 6, 2879. doi: 10.1039/C3NR06072A
- (28) Zhang, C.; Li, M. Y.; Tersoff, J.; Han, Y.; Su, Y.; Li, L. J.; Muller, D. A.; Shih, C. K. *Nat. Nano* **2018**, 13, 152. doi: 10.1038/s41565-017-0022-x
- (29) Seifert, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jungnickel, G.; Frauenheim, T. *Solid State Commun.* **2000**, 114, 245. doi: 10.1016/S0038-1098(00)00047-8
- (30) Elías, A. L.; Perea-López, N.; Castro-Beltrán, A.; Berkdemir, A.; Lv, R.; Feng, S. L.; Aaron, D.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Endo, M.; *et al. ACS Nano* **2013**, 7, 5235. doi: 10.1021/nn400971k
- (31) Liu, L.; Kumar, S. B.; Ouyang, Y.; Guo, J. *IEEE Trans. Elec. Dev.* **2011**, 58, 3042. doi: 10.1109/TED.2011.2159221
- (32) Zhu, Z. Y.; Cheng, Y. C.; Schwingenschlögl, U. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 15. doi: 10.1103/PhysRevB.84.153402
- (33) Xiao, D.; Liu, G. B.; Feng, W.; Xu, X.; Yao, W. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 196802. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.196802
- (34) Ruppert, C.; Chernikov, A.; Hill, H. M.; Rigosi, A. F.; Heinz, T. F. *Nano Lett.* **2017**, 17, 644. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03513
- (35) Horri, A.; Faez, R.; Pourfath, M.; Darvish, G. *J. Appl. Phys.* **2017**, 121, 214503. doi: 10.1063/1.4984145
- (36) Jeong, H. Y.; Jin, Y.; Yun, S. J.; Zhao, J.; Baik, J.; Keum, D. H.; Lee, H. S.; Lee, Y. H. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1. doi: 10.1063/1.49841451
- (37) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8207. doi: 10.1063/1.1564060
- (38) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- (39) Jariwala, D.; Howell, S. L.; Chen, K. S.; Kang, J.; Sangwan, V. K.; Filippone, S. A.; Turrisi, R.; Marks, T. J.; Lauhon, L. J.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2016**, 16, 497. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04141
- (40) Ding, Y.; Wang, Y.; Ni, J.; Shi, L.; Shi, S.; Tang, W. *Phys. B: Condens. Matter* **2011**, 406, 2254. doi: 10.1016/j.physb.2011.03.044