

引用格式: DU Gonghe, HU Xudong, YANG Qianwen, et al. Dielectric Properties and Interface Characteristics of ZrSSe, HfSSe and Their 2D Heterojunctions[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(8):0816002
杜恭贺,胡旭东,杨倩文,等. ZrSSe、HfSSe及其二维异质结界面特征和介电特性研究[J].光子学报,2023,52(8):0816002

ZrSSe、HfSSe 及其二维异质结界面特征和介电特性研究

杜恭贺¹,胡旭东¹,杨倩文¹,徐永刚¹,任兆玉²,赵奇一¹

(1 西安邮电大学 理学院, 西安 710121)

(2 西北大学 光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

摘要:利用第一性原理结合HSE06杂化泛函理论研究了ZrSSe、HfSSe及相关异质结的电子和介电特性。单层ZrSSe和HfSSe的电子结构计算结果表明,其为间接带隙半导体,带隙分别为1.196 0 eV和1.040 2 eV。观察发现,能带结构出现了明显的带嵌套(Band nesting)现象,说明ZrSSe和HfSSe在光照条件下能够产生强烈的光与物质相互作用。并且,材料由S原子与Se原子p轨道电子跃迁产生的介电特性在红外和可见光范围表现出优异的吸收性能。此外,对结构的局部平面平均态密度进行分析表明,基于ZrSSe和HfSSe可以形成三种不同界面特征的异质结,且与带边界相关的电荷密度分布在两种材料上。对ZrSSe/HfSSe异质结的光吸收谱计算发现,其吸收峰主要出现在红外和可见光范围内,其峰值吸收系数最高可达 $1.26 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 。对异质结的能量损失谱计算可知,ZrSSe/HfSSe异质结在可见光范围内具有较高的吸收率。研究揭示了两面神结构材料及其异质结的光物理性质,推动了这些材料在新型光电器件中的应用。

关键词:两面神结构材料;异质结;第一性原理;HSE06杂化泛函

中图分类号:O472

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235208.0816002

0 引言

石墨烯的成功制备^[1-4]革新了人们对纳米材料的认知,打开了探索二维层状材料的大门。二维层状其优异的物理特性如高迁移率^[5]、高导热^[3]、柔韧性^[6]等引起了科学界的极大关注。然而,零带隙的缺点限制了它在新型电子器件领域的应用。

与石墨烯相比,二维(Two-dimension, 2D)过渡金属硫族化合物作为纳米材料的重要组成部分,不仅种类繁多,可在常温下稳定存在,且其带隙对应的波长介于红外和可见光之间^[7-8],在催化^[9-10]、超级电容器^[11-12]、锂离子电池^[13-14]等方面具有重要应用价值^[15]。

研究人员通过不同的合成途径成功制备了新型过渡金属硫化物^[16],即过渡金属硫族化合物两面神(Janus)结构材料。与传统过渡金属硫族化合物材料不同的是,单层两面神结构在过渡金属原子两侧由不同的硫族原子组成。由于其金属层两侧的电荷分布不均匀,原子电负性差异导致了结构反演对称性被打破^[17-18],这不仅会在两面神结构材料内部产生大量偶极子^[19-20],形成强的内建电场^[21-22],还会导致材料产生明显的弯曲应变和表面极化现象^[23-24]。此外,通过深入研究发现,两面神结构材料除了具有超高载流子迁移率^[25]、超长激子寿命^[26-27]、优异的声子输运性能和热力学稳定性^[28]等物理特性,同时还表现出量子霍尔效应^[29]、铁弹性拓扑绝缘效应^[30]、谷自旋极化效应^[31]、压电效应^[32-33]和光伏效应^[23,34]等物理现象。因此,拥有丰富物理特性的二维两面神结构材料不仅可以促进光电子学和自旋电子学的发展,在新型光电功能纳米器件

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划(No. 20JK0905),国家自然科学基金青年科学基金(No. 62004162)

第一作者:杜恭贺, dugonghe@163.com

通讯作者:赵奇一, qiyi_xiyouphy@163.com

收稿日期:2022-12-30;录用日期:2023-03-29

<http://www.photon.ac.cn>

中也显示出广阔的应用前景。

近年来,尽管研究人员对二维两面神结构材料丰富的光物理特性进行了探索,但对两面神结构类型及相关光物理性质的研究仍不够充分,特别是对两面神结构材料的介电特性的研究^[18,34]。众所周知,基于材料的介电函数,可以得到材料的折射率、反射率、吸收系数、消光系数和线性电光响应系数,进而描述和表征材料的所有光学性质,以评估其在新型功能器件和电子纳米器件中的实际应用价值。此外,由于单层两面神结构过渡金属两侧原子种类的不同,因此能够形成三种不同界面类型的异质结构,不同异质结具有不同的光电子特性,这将影响两面神结构材料在多功能器件领域的应用价值。因此,有必要对不同界面类型的异质结进行研究。ZrSSe和HfSSe作为二维过渡金属硫族化合物两面神结构材料的新成员,具有与ZrS₂和HfS₂^[35]相似的晶格常数。考虑到ZrS₂和HfS₂可以与单层石墨烯、黑磷等多种二维层状纳米材料形成异质结而不产生晶格失配^[36-37]。因此可以推测,ZrSSe和HfSSe也可以与多种二维层状纳米材料形成异质结而不改变材料原有性能,能够极大地扩展两面神结构材料在功能电子器件领域的应用价值。然而,目前关于单层ZrSSe和HfSSe光电特性的报道较少,需要从电子结构的角度进一步加强对其介电特性产生机理的分析。因此,研究二维两面神结构材料的光电特性及其产生机理,对进一步突破其在场效应晶体管、光电池等功能器件发展中的瓶颈具有重要意义。

受新型光电功能器件发展迫切需求的启示,通过第一性原理结合轨道杂化泛函理论深入研究了HfSSe和ZrSSe及其相关异质结的电子结构及光学性质。这项研究可对IVB-VIA两面神结构材料新的光学物理性质的发现和光电子学的发展起到良好的推动作用。

1 计算方法

两面神结构材料的电子结构和介电性能的计算由Vienna从头算程序(Vienna ab initio Simulation Package, VASP)实现^[38-39]。为了验证两种材料界面是否形成异质结,采用Quantum ESPRESSO代码^[40]对界面处的面内平均局域投影态密度(planar-averaged local density of states, planar-averaged local DOS)进行了数值分析,其中波函数的截断动能为50 Ry,电荷密度和势能的动能截断值为250 Ry,金属布里渊区积分的高斯扩散值为0.02 Ry,占位选择smearing中的普通高斯扩散,范德华修正类型为半经验格里姆(Density function theory)。在计算过程中,电子-离子相互作用和交换关联分别用投影增宽波(Projected Augmented Wave, PAW)赝势^[41]和广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)^[42]的Perdew、Burke和Ernzerhof(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE)参数化描述。在保证总能量收敛的前提下,遵循稳定性和精度准则,平面波基集的截止能量为400 eV。同时,结构上的费曼-海尔曼(Hellmann-Feynman)力小于0.1 eV nm⁻¹,弛豫能调节到1.0×10⁻⁴。采用16×16×1 Monkhorst-Pack网格^[43]对晶体结构的布里渊带进行采样。此外,一个2 nm真空层和Grimme等^[44-46]提出的van der Waals修正项被用于避免相邻晶格间的相互作用和研究异质结的光电特性。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与稳定性

在从单层过渡金属硫族化合物到两面神结构的演化过程中,原子层的堆叠顺序为X-M-Y。图1(a)、

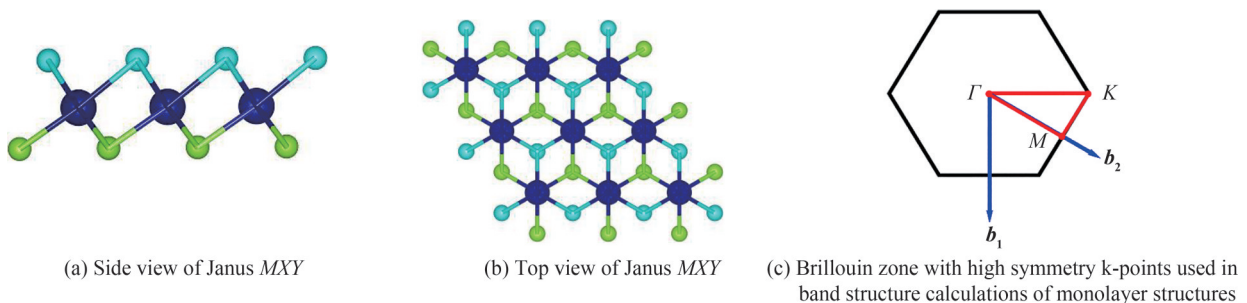


图1 两面神 MXY 横截面示意及用于带结构计算的布里渊区上的高对称 k 点

Fig.1 Schematic of Janus MXY cross section and high symmetric k point on Brillouin zone for band structural calculation. The dark blue represents transition metal atoms, baby blue and green represent chalcogenide atoms

(b)、(c)分别为两面神 MXY 的侧视图、俯视图和布里渊区上的高对称 k 点,其中过渡金属原子(M)与硫原子(X/Y)通过离子键结合形成重复单元,每个单元格包含一个过渡金属原子、一个 S 原子和一个 Se 原子,具有类似石墨烯的蜂窝晶格结构。通过计算得到 ZrSSe 和 HfSSe 的晶格常数分别为 0.363 9 nm 和 0.363 1 nm。

关于 ZrSSe 和 HfSSe 单分子层的结构稳定性,课题组前期计算了 ZrSSe 和 HfSSe 单分子层的声子色散,结果表明 HfSSe 和 ZrSSe 单层在 2H 相的声子色散中都没有虚频^[47-48],表明它们是动态稳定的。因此,为了探索其在光电领域的应用价值,采用优化后的晶体结构对材料的电子性能和介电性能进行研究。

2.2 电子结构和带嵌套效应

关于材料电子特性的分析是必不可少的,它不仅可以描述光-材料相互作用的强度,还可以准确地解释两面神 MXY 介电特性的产生机制。因此,对单层 IVB-VIA 二维两面神结构材料的能带结构在布里渊区(BZ)中沿着 K 空间中连接高对称性点 Γ 、 M 、 K 进行线性计算,其中高对称点的对应位置如图 1 (c)。图 2(a)、(b)为 PBE 结合自旋轨道耦合(Spin-orbit coupling, SOC)算法和 Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06)杂化泛函理论计算单层 IVB-VIA 二维两面神材料的能带结构。

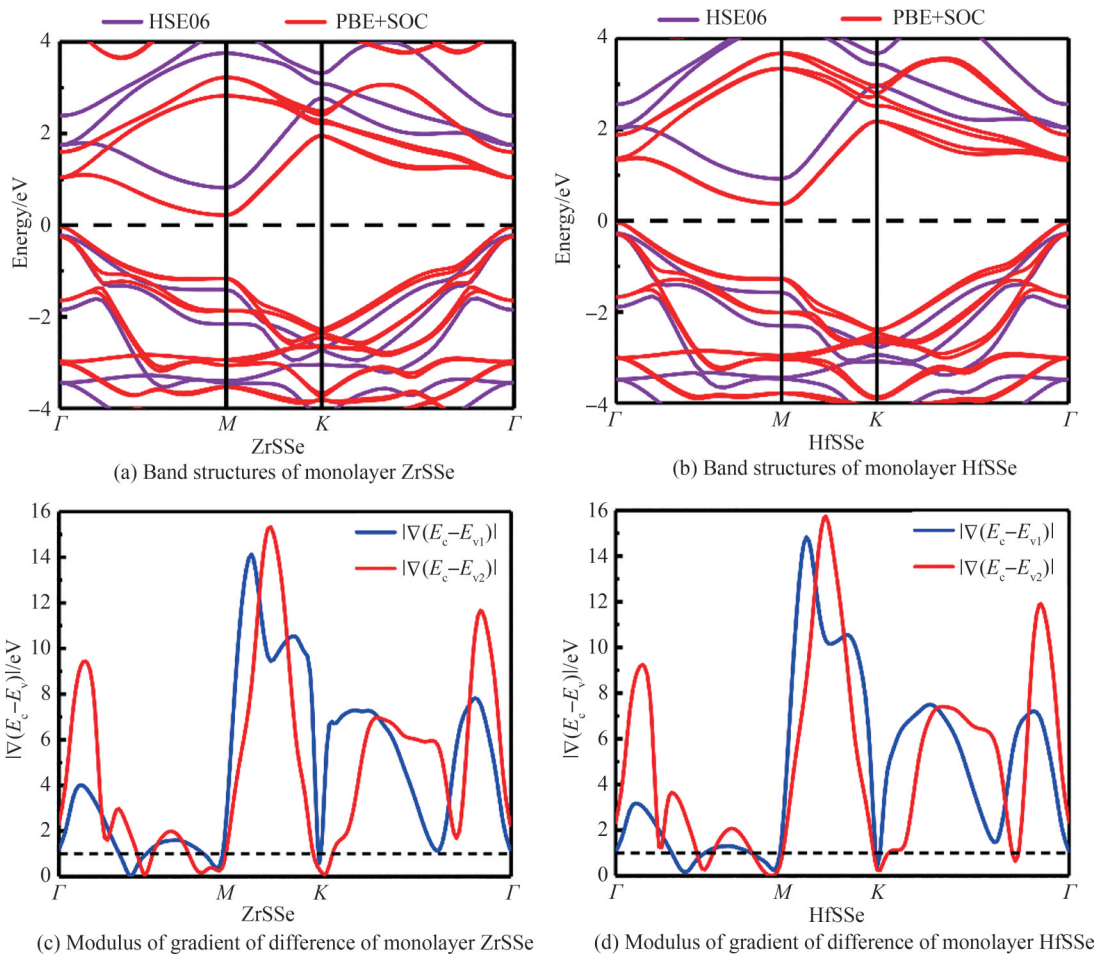


图 2 单层 ZrSSe 和 HfSSe 的能带结构及差分梯度模量

Fig.2 Band structures and Modulus of gradient of difference for monolayer ZrSSe and HfSSe

观察图 2 可知,单层 ZrSSe 和 HfSSe 都是间接带隙半导体。它们的价带最大值(Valence Band Maximum, VBM)和导带最小值(Conduction Band Minimum, CBM)分别位于高对称性 k 点的 Γ 和 M 点。值得注意的是,当考虑到自旋轨道耦合时,将会消除价带和导带上的能量简并,使能带结构上出现明显的能带分裂现象。这是由价带上发生的电子自旋轨道分裂引起,意味着 ZrSSe 和 HfSSe 中存在明显的自旋轨道耦合效应。此外,通过 HSE06 杂化泛函理论修正材料的带隙后,其带隙值明显增加。表 1 为 PBE+SOC 和 HSE06 算法计算单层 IVB-VIA 两面神材料的带隙值。

如表 1 所示,采用 HSE06 杂化泛函计算的带隙值明显大于 PBE+SOC 计算的带隙值。此外,单层

表1 计算的单层IVB-VIA两面神结构材料和亲本过渡金属硫化化合物的带隙值
Table 1 Calculated band gaps for monolayer IVB-VIA Janus structures and TMDs

	ZrSSe	ZrS ₂	ZrSe ₂	HSSe	HfS ₂	HfSe ₂
PBE+SOC	0.25	0.79	0.21	0.41	0.91	0.32
PBE+SOC first direct gap	1.06	1.67	1.11	1.36	2.05	1.42
HSE06	1.04	2.16	1.07	1.20	2.40	1.32
HSE06 first direct gap	1.97	1.68	1.09	2.32	2.06	1.44

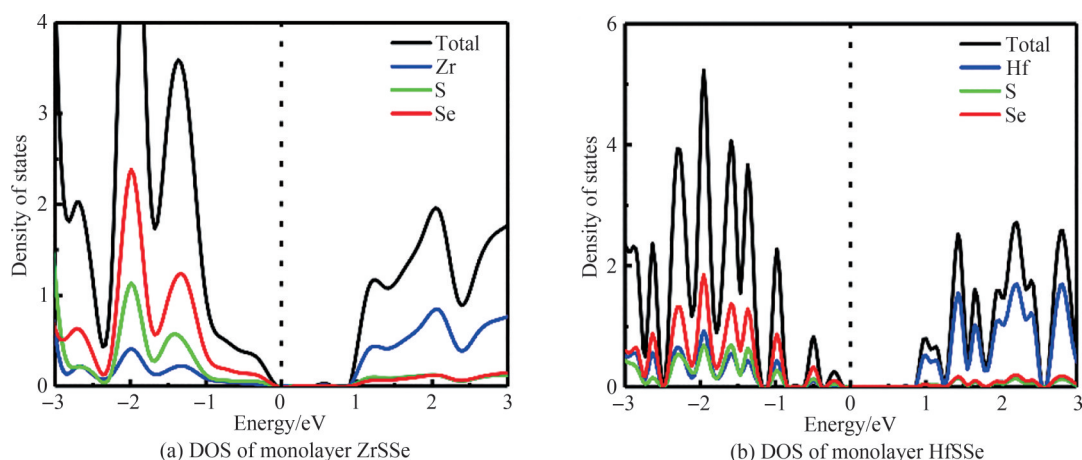
HfSSe的带隙值略小于亲本HfS₂而更接近HfSe₂,单层ZrSSe的带隙值略小于ZrS₂而更接近ZrSe₂,从本质上讲其原因可能与成键原子的电负性密切相关。DUFFY J A等^[49]揭示了键合原子的带隙与电负性之间的相关性,认为如果化合物具有相同的阴离子种类,则材料的带隙值与阳离子的电负性成反比。表1中ZrSSe的带隙小于HfSSe, Zr原子的电负性大于Hf原子的电负性,这与DUFFY J A等的结论一致。值得关注的是,其带隙值对应的波长分别在红外($E < 1.6$ eV)和可见光(1.6 eV $< E < 3.1$ eV)范围内。考虑到亲本材料(如ZrSe₂、ZrS₂、HfS₂、HfSe₂)的带隙值可以为光电探测器等光电器件的性能调控提供理论指导,而两面神结构材料具有与其亲本材料相似的带隙值,因此ZrSSe和HfSSe在光电子器件领域也具有广阔的应用前景。

材料的带隙值定义了光子吸收能量的阈值,这与电子从价带向导带的跃迁有关。能量光子的吸收过程对应的其实就是电子受到激发,从第一价带跃迁到第一导带这一物理过程。然而,通常情况下,材料的光吸收谱中吸收强度最大位置对应的光子能量大小不一定和材料的带隙数值相同。因此,分析两面神结构材料的带嵌套效应有助于深入挖掘其光学响应。此外,材料的嵌套效应表明二维材料中联合态密度(Joint Density Of States, JDOS)的发散将导致范霍夫奇点的产生,而范霍夫奇点是光学吸收光谱中联合态密度的临界点,这意味着材料的嵌套效应能够反映材料具有较高的光学导电性^[50]。如定义所述, $|\nabla k (E_c - E_v)| \ll 1/(2\pi/a)$ ($2\pi/a$ 是倒易晶格矢量的模量),带嵌套会出现一次。为了充分挖掘材料发生带嵌套效应的区域,根据两面神结构所对应的高对称 k 点的连线进行计算。图2(c)、(d)显示了计算得到的IVB-VIA两面神结构导带和价带差值的梯度模量。材料的最低未占据带、最高占据带和次级占据带分别用 E_{c1} 、 E_{v1} 和 E_{v2} 表示。

从图2(c)、(d)可以看出,材料的带嵌套效应主要发生在高对称 k 点的 Γ 和 M 之间。同样值得注意的是,带嵌套效应出现在高对称 k 点的 K 附近。因此,可以得出当吸收光子的动量在数值上等于 Γ 和 M 之间的坐标差值时,光子将与材料发生强烈的相互作用,光电导率也会增强。由于带嵌套反映了材料的光子吸收效率,因此阐明单层结构的带嵌套效应能够促进材料在光电子学中的应用。

考虑到材料的能带特性在光电技术应用中的重要性,为了调节材料的电子特性,扩大材料的应用价值,进一步研究了能带结构对原子轨道和电子轨道的依赖关系。因此,计算了单层ZrSSe和HfSSe的总态密度和部分态密度,结果如图3。

从图3可以看出,对于单层ZrSSe和HfSSe,过渡金属原子和硫原子都形成了价带,而导带主要由Zr和Hf原子的轨道决定。根据部分态密度的分布特征,Se和S原子的p态都形成了价带,在 $-4 \sim -2$ eV的能量区间内主要由Se的p态形成,而 $-2 \sim 0$ eV的能量区间内主要由S的p态形成。通过观察导带对应的总态密



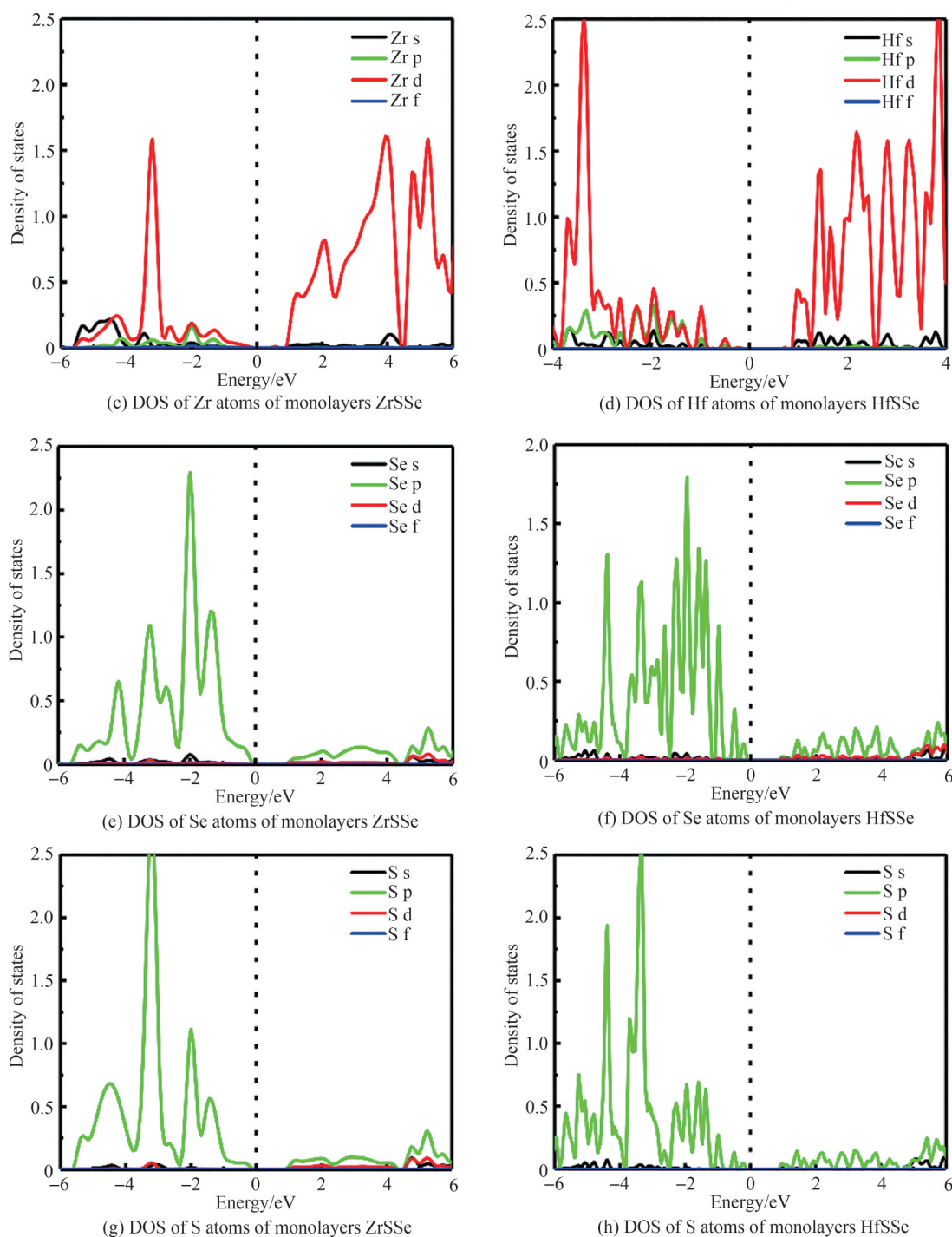


图3 单层ZrSSe和HfSSe的态密度及部分态密度
Fig.3 DOS and PDOS of monolayers ZrSSe and HfSSe

度和部分态密度可以发现,Zr和Hf的d态对导带的形成有重要贡献。与传统过渡金属硫族化合物的亲本材料相比,ZrSSe和HfSSe的Zr和Hf原子对导带的形成贡献更加显著^[51]。因此,阐明IVB-VIA两面神结构材料的电子结构对电子轨道的依赖关系,可以为通过掺杂、缺陷、外加电场等调控材料的电子结构提供理论指导,并进一步探索其在电子、光响应、光电领域的潜在应用。

2.3 介电性能及产生机理

单层IVB-VIA两面神结构材料的介电特性对于研究材料的光学特性如光学吸收率和电子能量损失谱具有重要意义。然而,从能带结构的角度对两面神结构材料的介电性能及其产生机理进行研究的报道相对

较少。为了充分了解材料的光学性能以应用于光学工程领域,对单层 ZrSSe 和 HfSSe 的介电函数进行了计算。介电函数虚部的表达式为^[52]

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+e_s q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+e_s q} | u_{vk} \rangle \quad (1)$$

图 4 (a)、(b)为单层 IVB-VIA 两面神结构材料介电函数的虚部。

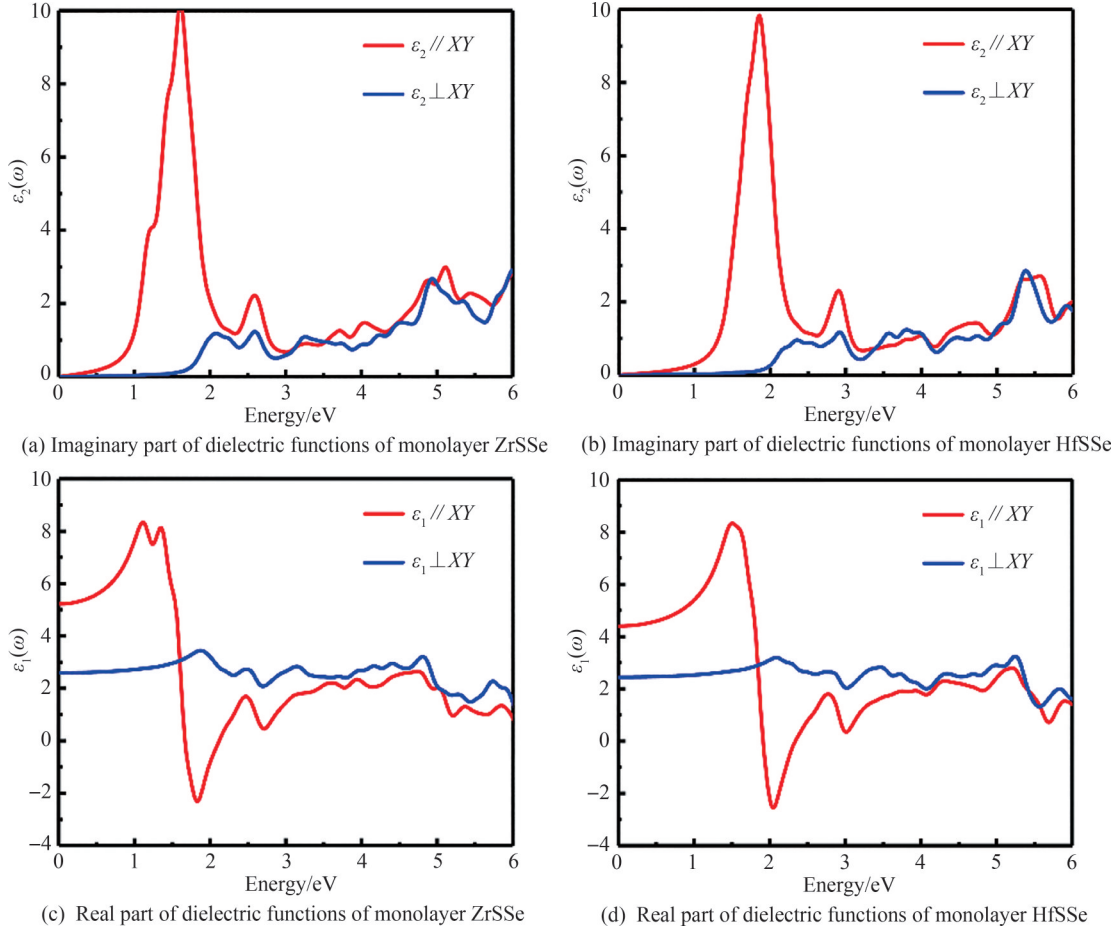


图 4 单层 ZrSSe 和 HfSSe 介电函数的虚部和实部

Fig.4 Imaginary and Real part of dielectric functions of monolayer ZrSSe and HfSSe

由于材料的面外各向异性,介电函数的虚部用 $\epsilon_2 \perp XY$ 和 $\epsilon_2 // XY$ 表示,分别表示入射光平行于 XY 平面和垂直于 XY 平面的介电函数的虚部。由图 4(a)、(b)可知,介电函数虚部的峰值主要出现在 1~2 eV 之间,说明材料的光子吸收在相应位置达到最大值。这也意味着 IVB-VIA 两面神结构材料在红外和可见光范围内具有优异的吸收性能。因此,它们可以被认为是第三代太阳能电池有发展前景的候选材料。介电函数峰值的位置、相关跃迁带和跃迁方向之间的关系如表 2 和表 3。

如表 2 和表 3,材料的介电性能与能带结构的相关性分析表明,峰值的出现主要与第一、二价带与第一、二、三导带之间的电子跃迁有关,跃迁主要集中在 $\Gamma \rightarrow M$ 方向和 $K \rightarrow M$ 方向。具体来说,由于价带电子主要被 S 和 Se 原子的 p 轨道电子占据,这意味着介电函数的吸收峰主要是由 S 和 Se 原子的 p 轨道电子从价带到导带的跃迁所引起。因此,这也为应变工程中通过改变峰值特性等方法调节材料的吸收系数提供了有利的理论指导。

通过克雷默斯-克罗尼格关系^[53],可以得到介电函数的实部,其实部表达式为

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (2)$$

其计算结果如图 4(c)、(d)。由图 4(c)、(d)可知,单层 IVB-VIA 两面神结构材料的介电函数的实部在 1~

表2 单层ZrSSe结构的介电函数峰位置、相关跃迁带和电子跃迁方向

Table 2 Peak positions, relevant transition bands, and electron transition directions of the dielectric function for ZrSSe monolayer structures

Imaginary part	Position	Valence band	Conduction band	Direction
ϵ_2^{\parallel}	1.6 eV	1,2	1,2	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	1.6 eV	1,2	1,2	$K \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	1.6 eV	1,2,3,4	1,2,3	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	1.6 eV	1,2,3,4	1,2,3	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	2.5 eV	1,2,3,4,5	1,2,3	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	2.5 eV	1,2,3,4,5	1,2,3	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	2.5 eV	1,2,3,4	1,2	$K \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	2.5 eV	1,2,3,4	1,2	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	1,2,3	1,2,3	$\Gamma \rightarrow K$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	1,2,3	1,2,3	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	3,4	1	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	3,4	1	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	1,2,3,4	1	$M \rightarrow K$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	1,2,4	1	$K \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	2,3	2	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	2,3	2,3	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	5.1 eV	1,2,3	3	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\perp}	4.9 eV	5,6	1,2	$M \rightarrow K$
ϵ_2^{\perp}	4.9 eV	5,6	1,2	$\Gamma \rightarrow K$

表3 单层HfSSe结构的介电函数峰位置、相关跃迁带和电子跃迁方向

Table 3 peak positions, relevant transition bands, and electron transition directions of the Dielectric function for HfSSe monolayer structures

Imaginary part	Position	Valence band	Conduction band	Direction
ϵ_2^{\parallel}	1.8 eV	1,2	1,2,3	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	1.8 eV	1,2	1,2,3	$K \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	1.8 eV	1,2,3,4	1,2,3	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	1.8 eV	1,2,3,4	1,2,3	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	2.9 eV	1,2,3,4	1,2	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	2.9 eV	1,2,3,4	1,2	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	2.9 eV	1,2,3,4	1,2	$K \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	2.9 eV	1,2,3,4	1,2	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	5.5 eV	5	1	$M \rightarrow K$
ϵ_2^{\parallel}	5.5 eV	5	1,2,3	$\Gamma \rightarrow K$
ϵ_2^{\parallel}	5.5 eV	5	1,2,3	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\parallel}	5.5 eV	5	2,3	$\Gamma \rightarrow M$
ϵ_2^{\parallel}	5.5 eV	5	2,3	$M \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\perp}	5.3 eV	1	1	$K \rightarrow \Gamma$
ϵ_2^{\perp}	5.3 eV	1	1	$\Gamma \rightarrow K$

3 eV 的能量范围之间表现出较高的面外各向异性。复介电函数可以表示为 $\epsilon^{\perp}(\omega) = \epsilon_1^{\perp}(\omega) + i\epsilon_2^{\perp}(\omega)$, $\epsilon^{\parallel}(\omega) = \epsilon_1^{\parallel}(\omega) + i\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$, 从中可以得到吸收、传导、透射、反射等信息,为光电器件的开发和设计提供参考。

2.4 异质结界面类型及光电性质

范德瓦尔斯异质结(van der Waals Heterojunctions, vdWHs)通过将两种或多种构成材料的优异性能结合为一种材料,从而表现出更好的电学和光学性能,这已被实验和理论发现^[54-55]。两面神结构材料作为一种

特殊的过渡金属硫族化合物材料,由于其过渡金属元素两侧硫族原子种类的不同,也可以形成更多种类的范德瓦尔斯异质结界面。理论上,在界面形成过程中,两种材料的原子层之间可能有三种不同的排列方式。图5显示了ZrSSe/HfSSe界面的两面神结构和平面局部态密度,其中Zr、Hf、S和Se原子的颜色分别为紫色、深蓝色、黄色和天蓝色。

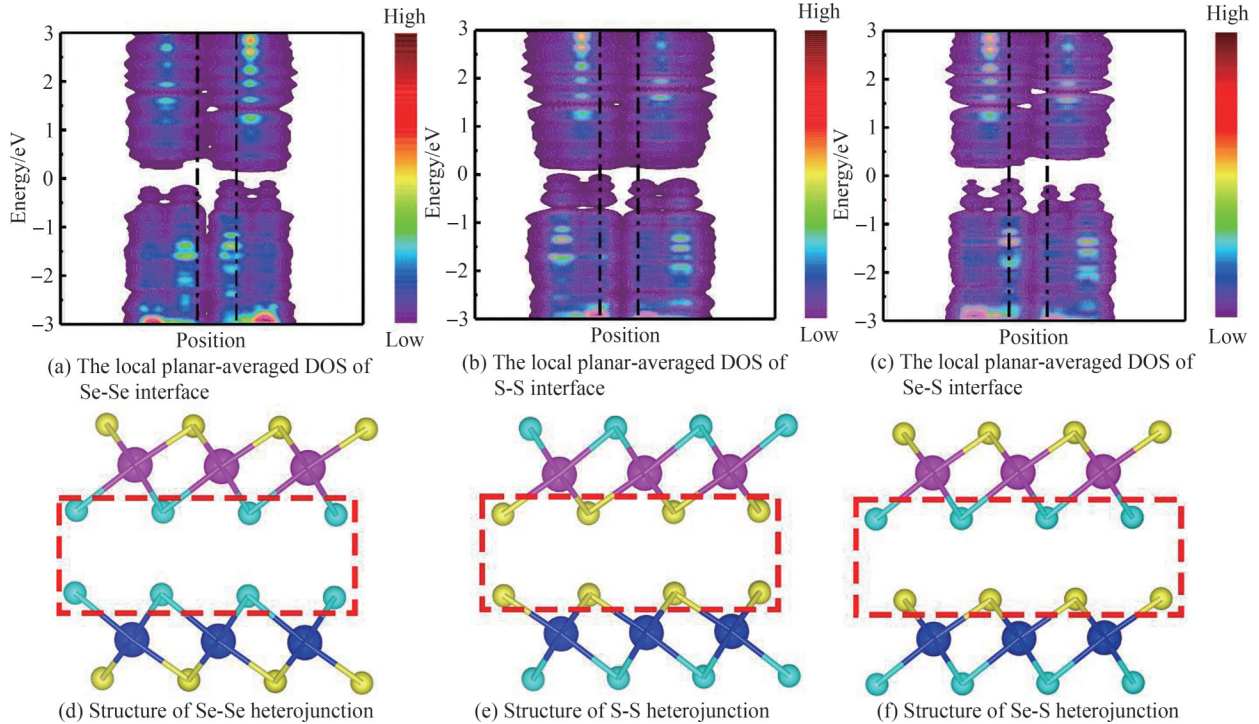


图5 ZrSSe/HfSSe的局部平面平均态密度及三种异质结结构
Fig.5 The local planar-averaged DOS of ZrSSe/HfSSe and the three heterojunctions structure

通过图5(a)、(c)和(e)可以发现两种材料形成了三种不同界面类型的异质结,分别命名为Se-Se异质结、S-S异质结和Se-S异质结。如图5(b)、(d)和(f),通过对ZrSSe与HfSSe所形成界面的局部平面平均态密度的定性计算,发现这些界面的局部平面平均态密度的值均不为零,这意味着单层ZrSSe和HfSSe之间存在弱的相互作用,因此可以表明,ZrSSe与HfSSe能够形成稳定的异质结界面。考虑到异质结可以被用于控制位于原子层界面的自由载流子、激子、声子和光子的产生、输运和跃迁^[67],计算了ZrSSe/HfSSe异质结的能带结构及其电荷密度分布,如图6。其中红色方框为第一导带对应的电荷密度,绿色方框为第一价带对应的电荷密度;Zr、Hf、S和Se原子的颜色分别为紫色、深蓝色、黄色和天蓝色。

材料在不同功能器件中的应用价值与相关异质结的电荷密度分布密切相关。从图6(b)、(d)、(f)可以看出,三种异质结第一导带对应的电荷仅分布在ZrSSe上。对于第一价带的电荷密度,三种异质结第一价带对应的电荷分布在两种不同的材料上,且Se-Se异质结与S-Se异质结在HfSSe和ZrSSe的S和Se原子周围的电荷分布更多,而S-S异质结在HfSSe的S和Se原子周围的电荷分布较少。由此可知,Se-Se异质结和Se-S异质结带边界对应的电荷密度在两种不同的材料上分布的更为明显。在这种情况下,由于电子和空穴被分离到不同的层中,其寿命得以延长。此外,该材料允许在导带或价带的一侧有较大的偏移,从而伴随着极强的载流子束缚,这有利于材料在太阳能电池和波长光电探测器中的广泛应用,同时也为范德瓦尔斯异质结构调控原子薄膜材料中的电子提供了必要的途径。由此可见,与传统过渡金属硫族化合物相比,两面神结构材料在确定成分的前提下,可以形成种类和功能更为丰富的异质结界面。因此,两面神结构范德瓦尔斯异质结材料具有更加丰富的光电特性,在光电功能器件领域具有广阔的应用前景。此外,为了了解ZrSSe/HfSSe异质结的光吸收强度和光能利用效率,通过介电函数的实部和虚部计算了三个异质结的吸收系数 $I(\omega)$ 、能量损失谱 $L(\omega)$ 和消光系数 $K(\omega)$ 。其表达式分别为

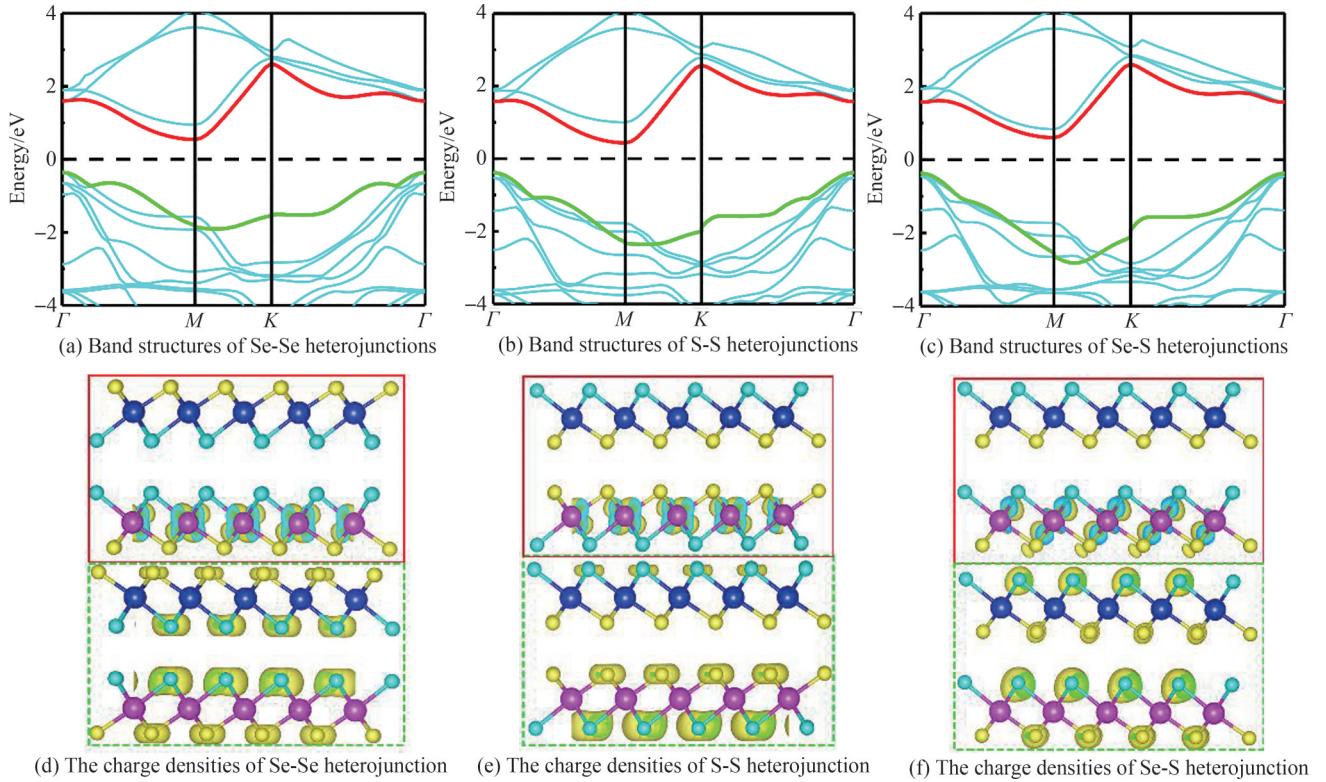


图6 三种异质结的能带结构及对应导带和价带的电荷密度
Fig.6 Band structures and the charge densities of the three heterojunctions

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)} \quad (3)$$

$$L(\omega) = \epsilon_2 \left[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) \right] \quad (4)$$

$$K(\omega) = \frac{\sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}}{2} \quad (5)$$

图7中“面内”表示垂直入射的光,“面外”表示平行入射的光。可知,在所研究的吸收系数 $I(\omega)$ 谱的能量范围内出现了许多显著的带间吸收峰,这能够表征光子通过单位距离吸收介质时电子的光学跃迁强度。由图7(a)、(b)、(c)可知,ZrSSe/HfSSe异质结在可见光下($1.6 \text{ eV} < E < 3.1 \text{ eV}$)面内方向的光子吸收能力明显高于面外方向的光子吸收能力。当光子能量低于 1.5 eV 时,三个异质结的吸收强度均趋于零。此后,吸收系数逐渐增大,这意味着吸收过程发生在相应的光子能量处。此外,三种异质结的吸收峰值分别处在 3.1156 eV 、 3.2643 eV 和 3.1675 eV ,且分别达到 1.26106 cm^{-1} 、 1.03106 cm^{-1} 和 1.1106 cm^{-1} ,这意味着在太阳能利用方面具有较高的吸收强度。结果表明,ZrSSe/HfSSe异质结主要吸收了电磁谱中的可见光部分。另一方面,材料中的电子可以通过吸收光子的能量和快速移动的电子释放的能量而被激发,称为等离子体激发。更重要的是, $L(\omega)$ 谱中的能量损失峰值与等离子体共振密切相关,峰值对应的最高频率是电子可以响应的等离子体频率。即,此时光吸收效率最大,当光子能量低于等离子体频率时,材料仍能保持较高的光能利用率。由图7(d)、(e)、(f)可知,ZrSSe/HfSSe异质结在可见光范围内具有良好的等离子体激发效果,且面内峰值明显高于面外峰值。此外,通过图7(g)、(h)、(i)可以看出,ZrSSe/HfSSe异质结消光系数的峰值宽度相对较大,说明光子可以很快被吸收。因此,表明ZrSSe/HfSSe异质结具有良好的光电性能,可应用于光学工程领域。为了了解材料的辐射本领,计算了材料的吸光度和透明度,结果如图8。

可以看到,在三种异质结的吸收光谱上有很多峰,并且辐射宽度很大,包括红外光、可见光以及紫外光波段。而在可见光范围内的高吸光度谱 $A(\omega)$ 约为6%。相对来说Se-Se异质结在红外和可见光范围内吸光度高于S-S异质结和Se-S异质结。此外,三种异质结材料面内方向上的吸光度明显高于面外方向。据推断,三种异质结在纳米厚度上可以捕获太阳光的重要部分。另外,还观察到在 $0 \sim 2.5 \text{ eV}$ 、 $3 \sim 7.5 \text{ eV}$ 和 $20 \sim$

30 eV 的范围内,三种异质结可以传输几乎 90% 的入射光,说明三种异质结材料的整体透射幅度很高。因此,可以预测三种异质结对于红外和可见光具有很强的辐射本领。由此可见,两面神经结构材料异质结的构建可以有效提高材料的光子吸收强度和光能利用率,为材料在光电器件中的应用提供了更多选择。

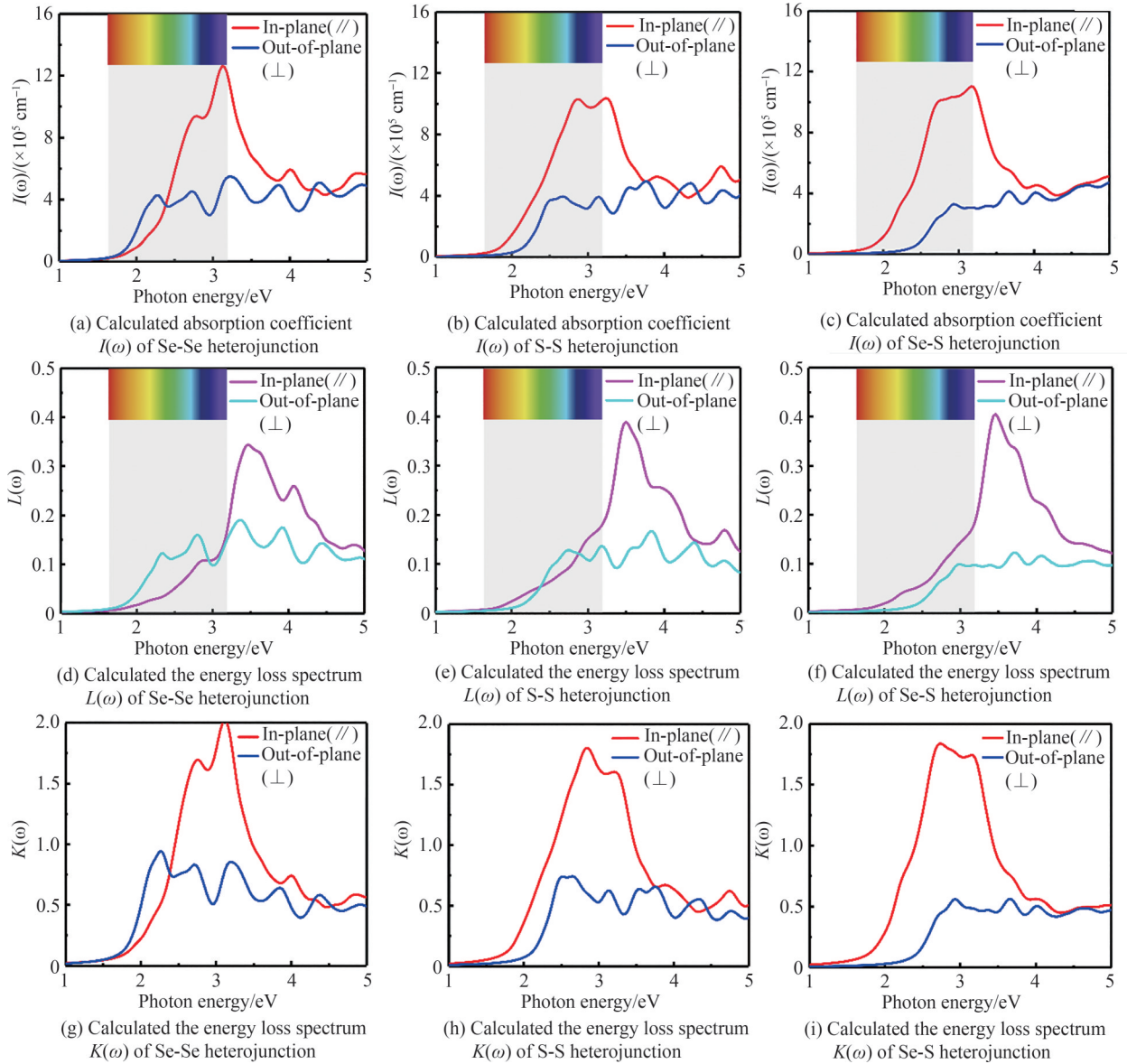
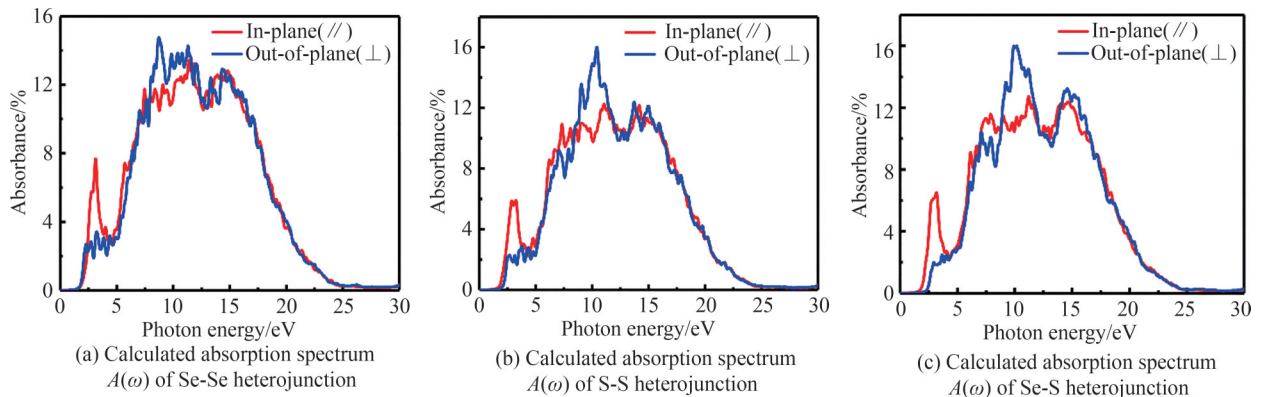
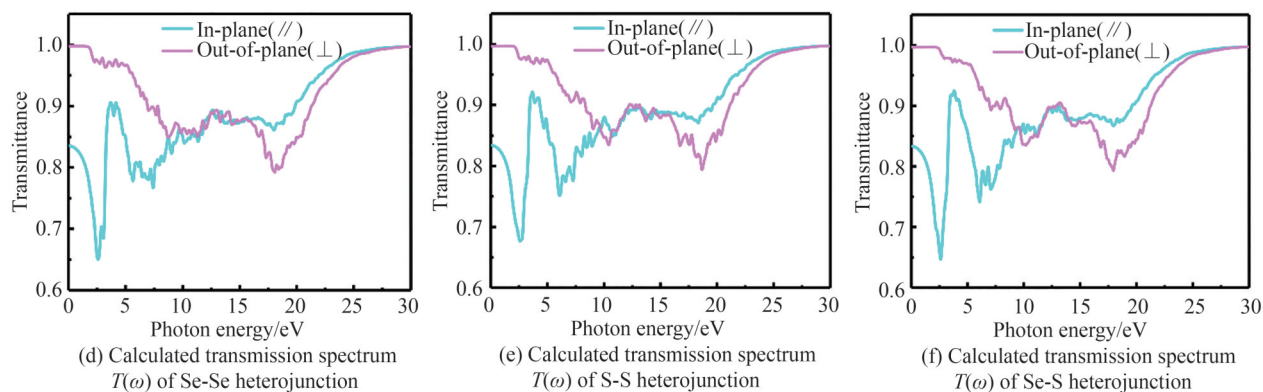


图7 三种异质结的吸收系数 $I(\omega)$ 、能量损失谱 $L(\omega)$ 和消光系数 $K(\omega)$

Fig. 7 Calculated absorption coefficient $I(\omega)$, the energy loss spectrum $L(\omega)$ and extinction coefficient $K(\omega)$ of the three heterojunctions



图8 三种异质结的吸光度 $A(\omega)$ 和透射光谱 $T(\omega)$ Fig.8 Calculated absorbance $A(\omega)$ and transmission spectrum $T(\omega)$ of the three heterojunctions

3 结论

本文采用从头算法结合HSE06杂化泛函理论研究了IVB-VIA 两面神结构材料以及相关异质结的电子结构和光学介电特性。结果表明,IVB-VIA 二维两面神结构材料带隙值对应的波长均在红外和可见光范围内,该材料在光电子领域具有良好的应用前景。通过分析材料的能带结构与电子轨道的关系,可以为利用缺陷和外加电场调节材料电子结构提供理论指导。单层IVB-VIA 两面神结构材料的带嵌套效应表明,它们可能是第三代光伏应用的潜在材料。此外,IVB-VIA 两面神结构材料的介电函数在红外和可见光范围内表现出很高的吸收峰,表明该材料可能是光敏电阻和光电池的候选材料。特别分析了ZrSSe和HfSSe形成的三个异质结界面的电荷密度与带边的关系,结果表明ZrSSe/HfSSe异质结具有两种不同类型的电荷密度分布。此外,ZrSSe/HfSSe异质结的吸收光谱和能量损失光谱在可见光范围内均表现出较高的峰值,表明该材料在新型光响应器件中对光子的吸收和检测具有广阔的应用前景。本文研究结果为HfSSe和ZrSSe及其异质结的光电性质提供了可靠信息,能够促进材料在新型纳米器件和光电检测器件中的应用。

参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] WOOLSTON C. Taking graphene out of the laboratory and into the real world[J]. Nature, 2021, 590(7847): 684-685.
- [3] SUN Xianxian, HUANG Chuanjin, WANG Lidong, et al. Recent progress in graphene/polymer nanocomposites[J]. Advanced Materials, 2021, 33(6): 2001105.
- [4] KIM H, CHOI Y, LEWANDOWSKI C, et al. Evidence for unconventional superconductivity in twisted trilayer graphene [J]. Nature, 2022, 606(7914): 494-500.
- [5] BALANDIN A A. Phononics of graphene and related materials[J]. ACS Nano, 2020, 14(5): 5170-5178.
- [6] WANG Yu, LI Sisi, YANG Haiyan, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review [J]. RSC Advances, 2020, 10(26): 15328-15345.
- [7] LI Ruiping, CHENG Yingchun, HUANG Wei. Recent progress of Janus 2D transition metal chalcogenides: from theory to experiments[J]. Small, 2018, 14(45): 1802091.
- [8] LI Xiaobo, CHEN Chao, YANG Yang, et al. 2D re-based transition metal chalcogenides: progress, challenges, and opportunities[J]. Advanced Science, 2020, 7(23): 2002320.
- [9] HSIAO F H, CHUNG Chengchu, CHIANG C H, et al. Using exciton/trion dynamics to spatially monitor the catalytic activities of MoS₂ during the hydrogen evolution reaction[J]. ACS Nano, 2022, 16(3): 4298-4307.
- [10] YANG J, MOHMAD A R, WANG Yan, et al. Ultrahigh-current-density niobium disulfide catalysts for hydrogen evolution [J]. Nature Materials, 2019, 18(12): 1309-1314.
- [11] CHERUSSERI J, CHOUDHARY N, KUMAR K S, et al. Recent trends in transition metal dichalcogenide based supercapacitor electrodes[J]. Nanoscale Horizons, 2019, 4(4): 840-858.
- [12] VIKRAMAN D, HUSSAIN S, RABANI I, et al. Engineering MoTe₂ and Janus SeMoTe nanosheet structures: first-principles roadmap and practical uses in hydrogen evolution reactions and symmetric supercapacitors [J]. Nano Energy, 2021, 87: 106161.
- [13] WAN Jing, HAN Yang, SHI Yang, et al. Ultra-thin solid electrolyte interphase evolution and wrinkling processes in

- molybdenum disulfide-based lithium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1–10.
- [14] WANG Jianbiao, OKABE J, KOMINE Y, et al. The optimized interface engineering of VS₂ as cathodes for high performance all-solid-state lithium-ion battery[J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65(8): 1859–1866.
- [15] SU Jianwei, LIU Guiheng, LIU Lixin, et al. Recent advances in 2D group VB transition metal chalcogenides[J]. *Small*, 2021, 17(14): 2005411.
- [16] DUAN Yangping, ZHAO Xia, SUN Miaomiao, et al. Research advances in the synthesis, application, assembly, and calculation of janus materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1071–1095.
- [17] LU Aangyu, ZHU Hanyu, XIAO Jun, et al. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(8): 744–749.
- [18] YANG Xiaoyong, SINGH D, XU Zhitong, et al. An emerging Janus MoSeTe material for potential applications in optoelectronic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(39): 12312–12320.
- [19] RIIS-JENSEN A C, DEILMANN T, OLSEN T, et al. Classifying the electronic and optical properties of Janus monolayers[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 13354–13364.
- [20] XIA Congxin, XIONG Wenqi, DU Juan, et al. Universality of electronic characteristics and photocatalyst applications in the two-dimensional Janus transition metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(16): 165424.
- [21] ZHANG Jing, JIA Shuai, KHOLMANOV I, et al. Janus monolayer transition-metal dichalcogenides[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8192–8198.
- [22] YIN Wenjin, WEN Bo, NIE Gouzheng, et al. Tunable dipole and carrier mobility for a few layer Janus MoSSe structure [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(7): 1693–1700.
- [23] PENG Rui, MA Yandong, ZHANG Shuai, et al. Valley polarization in Janus single-layer MoSSe via magnetic doping [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(13): 3612–3617.
- [24] WANG Jun, SHU Haibo, ZHAO Tianfeng, et al. Intriguing electronic and optical properties of two-dimensional Janus transition metal dichalcogenides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(27): 18571–18578.
- [25] JIN Hao, WANG Tao, GONG Zhirui, et al. Prediction of an extremely long exciton lifetime in a Janus-MoSTe monolayer [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(41): 19310–19315.
- [26] LIANG Yan, LI Jianwei, JIN Hao, et al. Photoexcitation dynamics in Janus-MoSSe/WSe₂ heterobilayers: ab initio time-domain study[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(11): 2797–2802.
- [27] GUO Sandong. Phonon transport in Janus monolayer MoSSe: a first-principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(10): 7236–7242.
- [28] YAGMURCUKARDES M, QIN Y, OZEN S, et al. Quantum properties and applications of 2D Janus crystals and their superlattices[J]. *Applied Physics Reviews*, 2020, 7(1): 011311.
- [29] MAGHIRANG A B, HUANG Z Q, VILLAOS R A B, et al. Predicting two-dimensional topological phases in Janus materials by substitutional doping in transition metal dichalcogenide monolayers[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2019, 3(1): 1–8.
- [30] ZHAO X W, QIU B, HU G C, et al. Transition-metal doping/adsorption induced valley polarization in Janus WSSe: first-principles calculations[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490: 172–177.
- [31] DONG Liang, LOU Jun, SHENOY V B. Large in-plane and vertical piezoelectricity in Janus transition metal dichalcogenides[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8242–8248.
- [32] YAGMURCUKARDES M, SEVIK C, PEETERS F M. Electronic, vibrational, elastic, and piezoelectric properties of monolayer Janus MoSTe phases: a first-principles study[J]. *Physical Review B*, 2019, 100(4): 045415.
- [33] JIN Cui, TANG Xiao, TAN Xin, et al. A Janus MoSSe monolayer: a superior and strain-sensitive gas sensing material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1099–1106.
- [34] ZHAO Qiyi, GUO Yaohui, SI Keyu, et al. Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density-functional theory[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2017, 254(9): 1700033.
- [35] SINGH D, AHUJA R. Two-dimensional perovskite/HfS₂ van der Waals heterostructure as an absorber material for photovoltaic applications[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(2): 2300–2307.
- [36] ZHU Bicheng, TAN Haiyan, FAN Jiajie, et al. Tuning the strength of built-in electric field in 2D/2D g-C₃N₄/SnS₂ and g-C₃N₄/ZrS₂ S-scheme heterojunctions by nonmetal doping[J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(5): 988–997.
- [37] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15–50.
- [38] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169.
- [39] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(39): 395502.
- [40] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical*

- Review B, 1999, 59(3): 1758.
- [41] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865.
- [42] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188.
- [43] DION M, RYDBERG H, SCHRÖDER E, et al. Van der Waals density functional for general geometries[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 246401.
- [44] ROMÁN-PÉREZ G, SOLER J M. Efficient implementation of a van der Waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(9): 096102.
- [45] KLIMEŠ J, BOWLER D R, MICHAELIDES A. Van der Waals density functionals applied to solids[J]. Physical Review B, 2011, 83(19): 195131.
- [46] GUO Sandong, LI Yongfeng, Guo Xiaoshu. Predicted Janus monolayer ZrSSe with enhanced n-type thermoelectric properties compared with monolayer ZrS₂[J]. Computational Materials Science, 2019, 161: 16-23.
- [47] HOAT D M, NASERI M, HIEU N N, et al. A comprehensive investigation on electronic structure, optical and thermoelectric properties of the HfSSe Janus monolayer[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020, 144: 109490.
- [48] VU T V, TONG H D, TRAN D P, et al. Electronic and optical properties of Janus ZrSSe by density functional theory [J]. RSC Advances, 2019, 9(70): 41058-41065.
- [49] DUFFY J A. Trends in energy gaps of binary compounds: an approach based upon electron transfer parameters from optical spectroscopy[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980, 13(16): 2979.
- [50] CARVALHO A, RIBEIRO R M, NETO A H C. Band nesting and the optical response of two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenides[J]. Physical Review B, 2013, 88(11): 115205.
- [51] ZHAO Qiyi, GUO Yanhui, ZHOU Yixuan, et al. Flexible and anisotropic properties of monolayer MX₂ (M= Tc and Re; X= S, Se)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(42): 23744-23751.
- [52] GAJDOŠ M, HUMMER K, KRESSE G, et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology [J]. Physical Review B, 2006, 73(4): 045112.
- [53] LUCARINI V, SAARINEN J J, PEIPONEN K E, et al. Kramers-Kronig relations in optical materials research[M]. Springer Science & Business Media, 2005.
- [54] LUO Ruichun, XU Wenwu, ZHANG Yongzheng, et al. Van der Waals interfacial reconstruction in monolayer transition-metal dichalcogenides and gold heterojunctions[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-12.
- [55] HU Wei, YANG Jinlong. First-principles study of two-dimensional van der Waals heterojunctions[J]. Computational Materials Science, 2016, 112: 518-526.

Dielectric Properties and Interface Characteristics of ZrSSe, HfSSe and Their 2D Heterojunctions

DU Gonghe¹, HU Xudong¹, YANG Qianwen¹, XU Yonggang¹, REN Zhaoyu², ZHAO Qiyi¹

(1 School of Science, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(2 Institute of Photonics & Photon-technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Once graphene was discovered, it has attracted the attention of the scientific community because of its excellent mechanical, electrical and optical properties, and has pushed the development of nanotechnology to an unprecedented height. Two-dimensional (2D) Transition Metal Chalcogenides (TMDs), as an important part of nanomaterials, not only inherit the excellent physical properties of Graphene, but also make up for the shortcomings of photoelectric applications caused by the zero-band gap and semimetal properties of Graphene. It is found that transition metal chalcogenides have widespread application value in photoelectric devices, spintronics, catalysis, biochemical detection, supercapacitors, solar cells, lithium ion batteries and other fields. It is worth noting that two-dimensional Janus structural materials, as a new type of two-dimensional layered nanomaterials, have more abundant photophysical properties than traditional transition metal chalcogenides on account of the different types of atoms on both sides of the transition metal in the Janus structure, and their various surface interface structures that provide convenient conditions for the construction of different types of heterojunctions. Therefore, the calculation and analysis of the photoelectric properties of two-dimensional Janus structural materials and related

heterojunctions has been an important aspect of theoretical research on two-dimensional layered nanomaterials in recent years. At present, there are relatively few reports about the dielectric properties of two-dimensional Janus materials, and the analysis of the generation mechanism of dielectric properties needs to be further strengthened.

The traditional density functional theory has become an indispensable calculation method for the theoretical study of the physical properties of multiparticle systems. Due to the existence of van der Waals interaction in 2D layered nanomaterials and the tremendous influence of electron orbital hybridization on their photoelectric properties, we use density functional theory, van der Waals correction and hybrid functional to calculate and analyze the multi-particle system to obtain a result close to the experiment.

First, the electronic properties and optical dielectric functions of Janus structural materials MXY ($M = \text{Zr, Hf}$; $X/Y = \text{S, Se}$) and its related heterojunctions are calculated and analyzed. It can be found that the results of the band gap values of the IVB-VIA Janus structure material are in good agreement with the experimental values after correction by first principles with hybrid functionals HSE06. The electronic structures indicate that the monolayer ZrSSe and HfSSe are indirect bandgap semiconductors with band gaps of 1.196 0 eV and 1.040 2 eV, respectively. The remarkable band nesting that appears on band structure means light-matter interaction strongly. By comparing the state densities of the materials, it can be found that the positions of the Conduction Band Minimum (CBM) and the Valence Band Maximum (VBM) of the two structures are mainly related to the transition metal atoms and chalcogens atoms, respectively. The correlation analysis of dielectric properties and band structure shows that the appearance of the peak is mainly related to the electron transition occurring between the first, second and third valence bands and the first, second and third conduction band after the absorption of photons. In addition, due to the p orbital electron transition of S and Se atoms, the material exhibits excellent photon absorption properties in the infrared and visible regions. The local planar-averaged DOS proves the existence of three kinds of heterojunctions based on ZrSSe and HfSSe with different interface characteristics and the charge density associated with the band edge is distributed over both materials. Notably, the absorption peaks of ZrSSe/HfSSe heterojunctions are in the infrared and visible range, up to $1.26 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. At the same time, the calculation of the energy loss spectrum also shows that ZrSSe/HfSSe heterojunctions has a high absorptivity in the range of visible light. This work not only effectively reveals the photophysical properties of Janus structural materials and their heterojunctions, but also promotes the potential applications of these materials in new types of optoelectronic devices.

Key words: Janus structural materials; Heterojunctions; First principles; Hybrid functionals HSE06

OCIS Codes: 160.6990; 260.5150; 300.1030; 300.2140; 300.6470