

层状半导体 WSe₂ 的电子结构和各向异性光学性质研究^{*}

张晏蜜, 曹妍, 杨胭脂, 李佳龙, 廖杨芳[†]

贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001

收稿日期: 2021-03-29; 接收日期: 2021-05-13

【摘要】 采用第一性原理密度泛函理论研究了六角层状晶体 WSe₂ 的电子结构和各向异性光学性质. 结果表明: WSe₂ 为间接带隙半导体, 带隙值为 1.44 eV, 略小于实验值(1.51 eV); 价带和导带均主要由 W-5d 和 Se-4p 电子构成, 在价带顶(0~2 eV)及导带底(1.5~3.5 eV), W-5d 和 Se-4p 电子杂化明显, 形成共价键. 介电函数的虚部和实部均表现出明显的各向异性, $\epsilon_i(xx)$ 有一个明显的介电吸收峰, 而 $\epsilon_i(zz)$ 却有两个明显的介电吸收峰; WSe₂ 晶体对 zz 光的低频透明区的能量范围几乎是 xx 光的 2 倍, 应用 WSe₂ 晶体的这一特性可以制备不同要求的偏振片.

关键词: WSe₂, 电子结构, 光学性质, 各向异性, 第一性原理

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2021.02.009

Electronic Structure and Anisotropic Optical Properties of Layered Semiconductor WSe₂

ZHANG Yanmi, CAO Yan, YANG Yanzhi, LI Jialong, LIAO Yangfang[†]

College of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001

Received date: 2021-03-29; accepted date: 2021-05-13

【Abstract】 The electronic structure and anisotropic optical properties of hexagonal layered WSe₂ were investigated by first-principle density functional theory. The results show that WSe₂ is an indirect band-gap semiconductor with a band-gap value of 1.44 eV, which is slightly smaller than the experimental value (1.51 eV). Both valence band and conduction band are mainly composed of W-5d and Se-4p electrons. W-5d and Se-4p hybridize obviously at the top of valence band (0~2 eV) and the bottom of conduction band (1.5~3.5 eV), forming covalent bonds. Both the imaginary part and the real part of the dielectric function show obvious anisotropy. There is one obvious dielectric absorption peak in ϵ_{xx} , but there are two obvious dielectric absorption peaks in ϵ_{zz} . The energy range of the low frequency transparent region of the WSe₂ crystal to zz polarized light is almost 2 times that of xx polarized light. By using this characteristic of WSe₂ crystal, different requirements of polarizer can be prepared.

Keywords: WSe₂, electronic structure, optical properties, anisotropy, first principles

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2021.02.009

Reference method: ZHANG Yanmi, CAO Yan, YANG Yanzhi, LI Jialong, LIAO Yangfang, Low. Temp. Phys. Lett. **43**, 0135 (2021)

^{*} 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2019]1225号), 贵州师范大学资助博士科研项目(GZNU[2018]15号)资助的课题.

[†] 723530283@qq.com

1 引言

过渡金属硫族化合物(TMD)因其独特的二维层状结构^[1]和优异的光电子性能^[2]而备受瞩目.在TMD材料中,二硒化钨(WSe_2)以其优异的电导率和强的光致发光特性引起了研究者的极大关注,并被广泛应用于光催化剂^[3]和光探测器^[4]等领域.

大量的实验工作者对 WSe_2 进行了研究,如 Masaki Nakano 等^[5]采用分子束外延(MBE)法在绝缘衬底上逐层生长大面积、质量良好的 WSe_2 单层及异质结,该方法能为其他范德华异质结的制备提供借鉴;Miguel M. Ugeda 等^[6]利用角分辨光电子谱观察到了 WSe_2 单层的拓扑保护态;Priya Tiwari 等^[7]观察到了 WSe_2 /双层石墨烯异质结的电场诱导的谷塞曼效应;Mathieu Massicotte 等^[8]观察到静态面内电场作用下, WSe_2 二维激子的解离,这对理解二维材料的光电响应机制至关重要;Yanxia Ye 等^[9]观察到 WSe_2 单层来自深能级缺陷的单光子发射;Sung Tae Lee 等^[10]利用脉冲 I-V 法研究多层 WSe_2 场效应晶体管的特性.理论研究方面,Yilin Zhang 等^[11]研究了非磁性原子掺杂单层 WSe_2 的光学性质,发现 N 掺杂能大幅提高 WSe_2 在红外波段的吸收率;Xinxin Wang 等^[12]研究了应力作用下 WSe_2/ZnO 混合维度异质结的电子结构,发现应力能有效调节异质结的能带结构和自旋极化;Rundong Liang 等^[13]研究了 Mn 掺杂 InSe/WSe_2 范德华异质结的电子结构和光学性质,发现 Mn 掺杂可以增加体系的带隙,提高体系在红外和紫外区域的吸收率;Hongping Li 等^[14]发现过渡金属原子掺杂 WSe_2 可以明显提高体系的电输运性能,说明化学掺杂能有效调控 WSe_2 的目标性能.

然而,目前关于 WSe_2 的研究几乎都限于研究其单层或异质结行为,对 WSe_2 块体(bulk)的研究很少^[15, 16],而晶体的自然存在形式是块体而非单层或多层,因此,非常有必要研究 WSe_2 块体的性质.本文采用第一性原理密度泛函理论研究 WSe_2 块体的电子结构和各向异性光学性质,期望为 WSe_2 基光电子器件的设计提供理论指导.

2 计算模型与方法

层状化合物 ReSe_2 属于六角晶系,空间群为 $P6_3/\text{mmc}$ (No. 194),晶格常数的实验值为 $a=3.28$

$\text{\AA}$, $c=12.96 \text{ \AA}$ ^[17].采用密度泛函理论第一性原理赝势平面波方法优化晶体的结构、计算电子结构及光学性质,采用广义梯度近似 GGA 的 PBE 泛函处理交换关联能,平面波基矢的截断能设为 500 eV ,布里渊区的 k 点设为 $11 \times 11 \times 2$.计算时选取的价电子分别为 $\text{W}:5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$, $\text{Se}:4s^2 4p^4$.

3 结果与分析

3.1 结构优化

WSe_2 晶体的原胞包含两个原子层,其中每一原子层内含有一个 Se-W-Se 三明治结构,层内的 Se 和 W 由离子-共价键键合,两层之间由微弱的范德华力结合.优化后的面内晶格常数 $a=3.29 \text{ \AA}$,面外晶格常数 $c=13.93 \text{ \AA}$,面内 W-Se 键长为 $2.53 \text{ \AA}$,与实验值^[17]及其他计算结果^[14, 16]均非常接近.为了更清楚的观察 WSe_2 的晶体结构,图 1(a)为 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞的侧视图,图 1(b)为 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞的顶视图,呈蜂窝状结构.

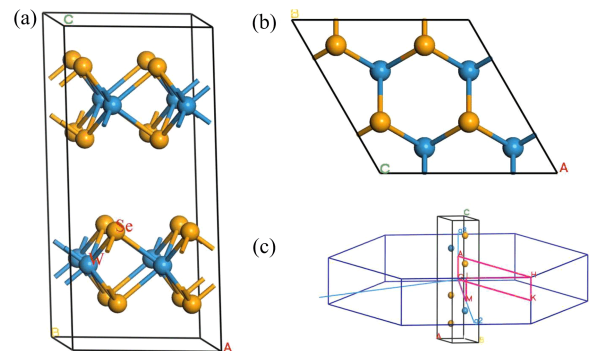


图1 WSe_2 的晶体结构. (a) $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞侧视图, (b) $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞顶视图, (c) 原胞的布里渊区结构及高对称点路径.

表 1 为计算的六角 WSe_2 各原子轨道的 Mulliken 电荷、有效价电荷、键布局 and 键长.从表中可以看出,每个 Se 有 0.22 e 转移到 W,说明 W-Se 键不是纯离子键,而是离子-共价键共存,且以共价键为主.这一点也可以从键布局(bond population)看出,键布局与电子云的重叠程度直接相关,其值的正(负)表示成键态(反键态),其值的大(小)表示共价键(离子键)^[18]. W-Se 键的键布局为 0.44 ,说明 W-Se 电子云重叠较大,以共价键为主.

表 1 计算的六角 WSe_2 各原子轨道的 Mulliken 电荷、有效价电荷、键布局 and 键长.电荷单位均为 e ,键长单位为 $\text{\AA}$.

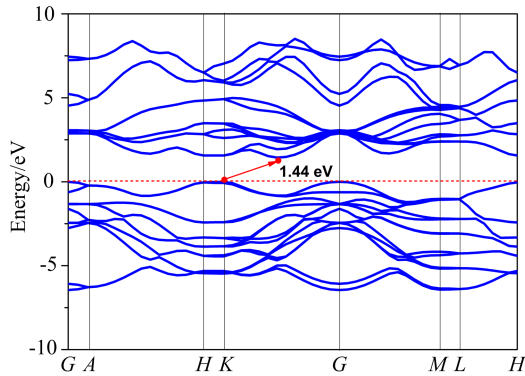
表 1

species	s	p	d	total	effective valence charges
W	2.69	6.97	4.78	14.45	-0.45
Se	1.69	4.09	0	5.78	0.22
bond		bond population		bond length (Å)	
W-Se		0.44		2.527	

3.2 电子结构

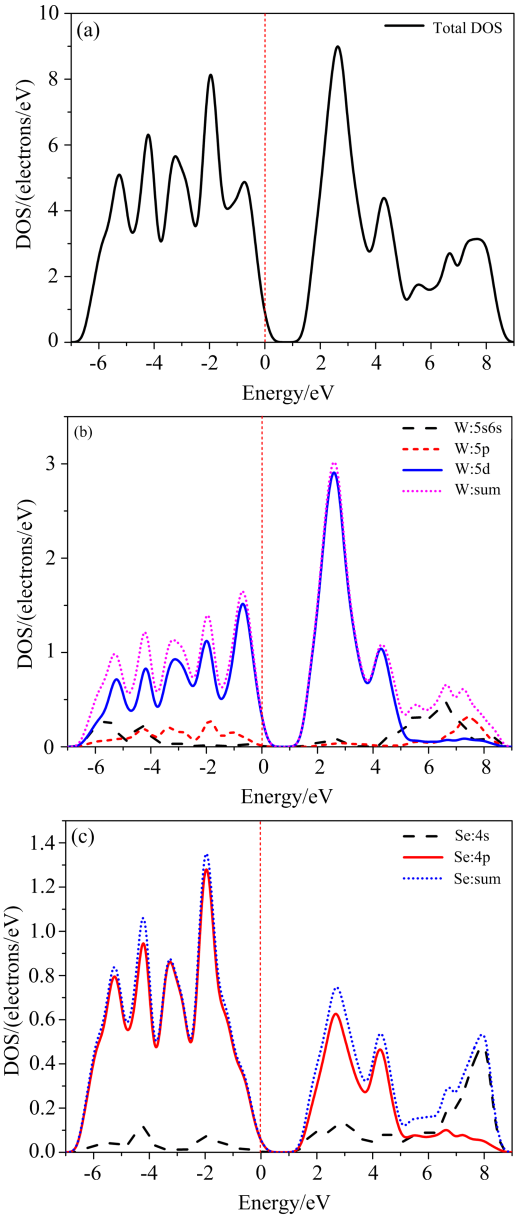
图 2 为 WSe_2 在费米面附近 ($-10 \sim 10$ eV) 的电子能带结构, 其布里渊区路径为 $G \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow K \rightarrow G \rightarrow M \rightarrow L \rightarrow H$, 这些高对称点的坐标如图 1(c) 所示. 从图 2 可以看出, WSe_2 为间接带隙半导体, 带隙值为 1.44 eV, 该值略小于 WSe_2 带隙的实验值 (1.51 eV), 这是由于密度泛函理论 (DFT) 计算会低估带隙值, 与其他计算的带隙值 1.32 eV^[14] 符合较好. 价带最大值 (价带顶) 位于 K 点, 而导带最小值 (导带底) 位于 KG 路径中. 价带顶 (K) 的能量已设为 0.

图 3 为 WSe_2 的电子态密度 (DOS) 图. 从图中可以看出, 价带主要由 W-5d 和 Se-4p 电子构成, W-5p 电子也有较小贡献. 导带主要由 W-5d 和 Se-4p 电子构成, Se-4s 电子有较小贡献. 在价带顶 ($0 \sim 2$ eV) 及导带底 (1.5 ~ 3.5 eV), W-5d 和 Se-4p 杂化明显, 形成共价键, 与键布局分析结果一致.


 图 2 WSe_2 的电子能带结构

3.3 光学性质

复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$ 可以用来表征材料的光学性质, 即介电函数随入射光频率的色散关系, 式中 ϵ_r 为介电函数的实部, ϵ_i 为介电函数的虚部. ϵ_i 与跃迁矩阵元有关, 可以表示为^[18]


 图 3 WSe_2 的电子态密度图. (a) 总态密度, (b) W 的分态密度, (c) Se 的分态密度.

$$\epsilon_i(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i | M | j \rangle^2$$

$$f_i(1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (1)$$

式中 M 为跃迁矩阵元, i 和 j 为跃迁初态和终态, f_i 为 i 态的费米分布函数, E_i 为 i 态电子的能量. 根据 Kramers-Kronig (K-K) 关系, ϵ_r 可以表示为

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2)$$

式中 P 为积分主值.

图 4 为 $0 \sim 20$ eV 范围内 WSe_2 的复介电函数. 从图中可以看出, 介电函数表现出明显的各向异性.

这是由于 WSe_2 具有六角对称性,如果坐标轴沿图 1(a)中的 c 轴,则其介电函数张量可以表示为对角形式

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3)$$

又由于六角晶体面对称性,有 $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$.

图 4(b)为介电函数的虚部,反映电子从占据态到非占据态的跃迁情况,也反映体系对光的吸收情况.可以看出, $\epsilon_i(xx)$ 有一个明显的介电峰,位于 2.98 eV 处,对应的峰值为 16.2. $\epsilon_i(zz)$ 却有两个明显的介电峰,分别位于 5.44 和 8.11 eV,对应的峰值分别为 14.23 和 9.58. 峰值处对应的频率称为共振频率,即在该频率处入射光频率与体系的固有频率达到一致,入射光与体系的能量交换作用最大,体系对光的吸收作用最强,因此也叫共振吸收.体系对 xx 和 zz 方向的偏振光的共振吸收明显不同,表现出强烈的各向异性.图 4(b)的插图 of 0~3 eV 范围内的介电函数虚部.从插图可以看出, WSe_2 晶体对 xx 光在 0~1.5 eV 范围内的吸收非常小,这一区域为低频透明区;而晶体对 zz 光的低频透明区为 0~3 eV,能量范围几乎是 xx 光的 2 倍.应用晶体的这一特性可以制备不同要求的偏振片.

从图 4(a)可以看出,静态介电函数分别为 $\epsilon_{xx} = 13.62$ 和 $\epsilon_{zz} = 7.52$,说明 WSe_2 晶体对 xx 方向的偏振光的响应更明显.根据式(2)可知, ϵ_r 在 ϵ_i 上升和下降的最大斜率处分别出现极大和极小值.对于 xx 光,0~1.88 eV 范围内,介电函数的实部 ($\epsilon_r(xx)$) 随频率的增加而增加(正常色散),随后 $\epsilon_r(xx)$ 随频率的增加而减小(反常色散),当入射光频率(能量)为 4.65 eV 时, $\epsilon_r(xx)$ 减小为 0,在 4.65~20 eV 范围内, $\epsilon_r(xx)$ 均为负值.对于 zz 光, $\epsilon_r(xx)$ 在 0~20 eV 范围内出现两次峰值,这两次峰值分别位于 4.29 和 7.34 eV 处,对应的 $\epsilon_r(zz)$ 分别为 11.94 和 1.21;在能量小于 20 eV 的范围内, $\epsilon_r(zz)$ 与横轴的交点分别位于 5.95、6.75、7.85 eV.因此,对于 zz 光,晶体有两个正常色散区和两个反常色散区.

对于其他光学性质,如折射率 $n(\omega)$ 和消光系数 $k(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、光电导率 $\sigma(\omega)$ 及能量损失函数 $L(\omega)$,均可根据 K-K 关系计算得出,在此不再讨论.

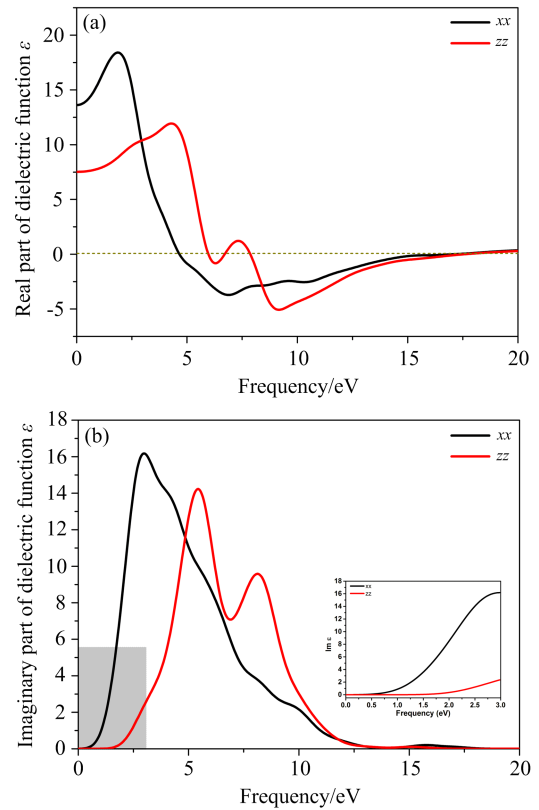


图 4 WSe_2 的复介电函数随入射光频率的变化关系. (a) 复介电函数的实部, (b) 复介电函数的虚部(插图为 0~3 eV 范围内放大部分).

4 结 论

采用第一性原理密度泛函理论研究了六角层状晶体 WSe_2 的晶体结构、电子结构和各向异性光学性质.结果表明:(1)优化后的面内晶格常数 $a = 3.29 \text{ \AA}$,面外晶格常数 $c = 13.93 \text{ \AA}$,与实验结果符合较好.(2) WSe_2 为间接带隙半导体,带隙值为 1.44 eV,该值略小于 WSe_2 带隙的实验值(1.51 eV);价带和导带均主要由 W-5d 和 Se-4p 电子构成,在价带顶(0~2 eV)及导带底(1.5~3.5 eV),W-5d 和 Se-4p 电子杂化明显,形成共价键.(3)介电函数的虚部和实部均表现出明显的各向异性, $\epsilon_i(xx)$ 有一个明显的介电吸收峰,而 $\epsilon_i(zz)$ 却有两个明显的介电吸收峰; WSe_2 晶体对 zz 光的低频透明区的能量范围几乎是 xx 光的 2 倍.应用晶体的这一特性可以制备不同要求的偏振片.

参 考 文 献

- [1] J. Jadcak, J. Kutrowska-Girzycka, T. Smolenski, P. Kos-sacki, Y. S. Huang, L. Bryja, *Sci Rep.* **9** (2019), 1578.
- [2] J. P. Echeverry, I. C. Gerber, *Phys. Rev. B*, **97** (2018), 075123.
- [3] M. Kaur, K. Singh, I. Chauhan, H. Singh, R. K. Sharma, A. Vij, A. Thakur, A. Kumar, *J. Alloys Compd.*, **869** (2021), 159369.
- [4] X. Tian, Y. Liu, *J. Semicond.*, **42** (2021), 032001.
- [5] M. Nakano, Y. Wang, Y. Kashiwabara, H. Matsuoka, Y. Iwasa, *Nano Lett.*, **17** (2017), 5595.
- [6] M. M. Ugeda, A. Pulkin, S. Tang, H. Ryu, Q. Wu, Y. Zhang, D. Wong, Z. Pedramrazi, A. Martín-Recio, Y. Chen, F. Wang, Z. X. Shen, S. K. Mo, O. V. Yazyev, M. F. Crommie, *Nat. Commun.*, **9** (2018), 1.
- [7] P. Tiwari, S. K. Srivastav, A. Bid, *Phys. Rev. Lett.*, **126** (2021), 096801.
- [8] M. Massicotte, F. Violla, P. Schmidt, M. B. Lundeberg, S. Latini, S. Hastrup, M. Danovich, D. Davydovskaya, K. Watanabe, T. Taniguchi, V. I. Falko, K. S. Thygesen, T. G. Pedersen, F. H. L. Koppens, *Nat. Commun.*, **9** (2018), 1.
- [9] Y. Ye, X. Dou, K. Ding, Y. Chen, D. Jiang, F. Yang, B. Sun, *Phys. Rev. B*, **95** (2017), 245313.
- [10] S. T. Lee, I. T. Cho, W. M. Kang, B. G. Park, J. H. Lee, *Nano Convergence*, **3** (2016), 1.
- [11] Y. Zhang, Y. Zhao, Y. Xu, L. He, *Solid State Commun.*, **327** (2021), 114233.
- [12] X. Wang, W. Shi, J. Wu, J. Wan, *Appl. Surf. Sci.*, **551** (2021), 149378.
- [13] R. Liang, X. Zhao, G. Hu, W. Yue, X. Yuan, J. Ren, *J. Korean Phys. Soc.*, **77** (2020), 587.
- [14] H. Li, S. Liu, S. Huang, Q. Zhang, C. Li, X. Liu, J. Meng, Y. Tian, *Chem. Phys. Lett.*, **658** (2016), 83.
- [15] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse, R. A. de Groot, A. Wold, *Phys. Rev. B*, **35** (1987), 6195.
- [16] R. Coehoorn, C. Haas, R. A. de Groot, *Phys. Rev. B*, **35** (1987), 6203.
- [17] W. J. Schutte, J. Boer, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.*, **70** (1987) 207-209.
- [18] Q. J. Liu, N. C. Zhang, F. S. Liu, H. Y. Wang, Z. T. Liu, *Phys. Status Solidi B*, **250** (2013), 1810.