单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 中的有序相和无序相

谭伟¹, 魏志鹏^{1*}, 刘晓敏¹, 方铤¹, 房丹¹, 王晓华¹, 王登魁¹, 唐吉龙¹, 林逢源¹, 樊晓峰^{2*}

1. 长春理工大学, 高功率半导体激光国家重点实验室, 长春 130022;

2. 吉林大学材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: zpweicust@126.com; xffan@jlu.edu.cn

2019-10-31 收稿, 2019-12-13 修回, 2020-01-13 接受, 2020-01-17 网络版发表

国家自然科学基金(61674021, 11674038, 61704011, 61904017)和长春理工大学青年科学基金(XQNJJ-2018-18)资助

摘要 调节组分和结构是调节二维材料的电子性质的重要手段. 以 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 为例, 通过理论计算研究了阴离子替代形成的过渡金属硫化物半导体合金. 通过第一性原理计算结合特殊准随机结构(SQS)模型和团簇展开结构搜索(CE)法, 探索了单层半导体合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的有序相和无序相的热力学特性. 发现在 $x=1/3$, $1/2$ 和 $2/3$ 时, 有序相向无序相发生相变, 相变温度分别为27, 28, 25 K. 通过第一性原理能带计算和能带反折叠法, 发现价带顶附近带边和导带底附近带边状态主要来源于W的d轨道, 带隙随Se组分呈现线性变化趋势, 与原子的有序排列或无序排列无关; 同时发现电子和空穴的有效质量与原子的有序排列或无序排列密切相关.

关键词 单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, 有序相, 无序相, 电学特性

在过去的几年里, 由于石墨烯的出现^[1], 关于新颖低维材料的研究热度持续增加. 相对于通常的三维半导体材料, 这些低维材料具有更优异的电学特性, 例如, 高的载流子迁移率、较强的多体效应等^[2~7]. 从低维材料的研究进程来看, 已经从对零带隙石墨烯的探索发展到对具有适当带隙的二维材料的研究^[8~11]. 目前, 在具有适当带隙的二维材料研究中, 过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenide, TMD)崭露头角. 过渡金属硫化物具有通式 MX_2 , M代表过渡金属, 常分布于IVB, VB和VIB族, X代表硫族元素, 分布于VA主族. 就原子结构来讲, 单层的过渡金属硫化物具有“三明治”原子结构, 中间层为金属原子, 两边为非金属原子. 这种单层结构一层一层往上叠, 就构成了我们谈及的三维体材料, 其中, 层与层之间通过范德瓦尔斯力结合. 就材料表现出的能带结构特性而言, 单层过渡金属硫化物有半导体特性(2H相)和金属特性(T相). 而本研究谈及的是具有直接带隙特性的VIB过渡金属硫化物,

它们的应用也相当广泛, 例如光伏器件、光发射二极管、场效应晶体管等^[3,6,12].

调节材料特性的一种最基本的方法是对其组分调节, 形成合金化体系^[13~16]. 最近, 单层的半导体合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 在实验上被合成, 发现其具有可调的光学特性和电学特性^[17~19]. 而且, 薄层的 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 能实现很好的催化作用^[20]. 对于合金而言, 合金中替换原子的排布对其性质的影响扮演着重要角色, 因为不同的原子排布(有序、无序)会使材料呈现出不同的特性^[21~24]. 在实验上, 扫描透射电子显微镜(STEM)已经观察到了单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 在Se组分为0~1时, S原子与Se原子呈现随机分布^[18]. 理论上则预测了单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 中, 在Se组分为 $x=1/3$, $1/2$ 和 $2/3$ 时, 存在有序相^[25]. 之前关于单层 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的有序相和无序相^[26]的研究发现, Mo和W原子的不同排布(有序和无序)明显影响了材料的热力学特性和电学特性. 我们知道阳离子替代的过渡金属硫化物合金和阴离子替代的过渡金属硫化物合金

引用格式: 谭伟, 魏志鹏, 刘晓敏, 等. 单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 中的有序相和无序相. 科学通报, 2020, 65: 856~864

Tan W, Wei Z P, Liu X M, et al. Ordered and disordered phases in $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ monolayer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 856~864, doi: 10.1360/TB-2019-0683

具有不同的物理特性^[17,27~29]。据我们所知,目前关于阴离子替代的过渡金属硫化物合金的研究,对阴离子不同的原子排布(有序和无序相)是否会影响材料的热力学特性和电学特性的探索鲜有报道。

本研究将通过第一性原理计算,结合特殊准随机结构模型(special quasi-random structure, SQS)和团簇展开法(cluster expansion, CE)来分析半导体合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 中存在的阴离子无序相和有序相。通过比较有序相和无序相的热力学特性和电学特性,来理解阴离子排布在半导体合金特性调控上扮演的角色。

1 理论结构模型和计算方法

为了模拟单层半导体合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 无序相的特征结构,我们使用特殊准随机结构(SQS)法在 $3 \times 3\sqrt{3} \times 1$ 的矩形超胞中建立了5个特殊准随机结构,对应的Se组分分别为 $x=1/6, 1/3, 1/2, 2/3$ 和 $5/6$ ^[30,31]。建立的合金随机结构中,关于S和Se的关联函数很接近无序关联函数,表明采用SQS建立的无序合金结构能很好地表达实际无序合金的物理特性,其中,合金在超胞中的原子结构如图1所示。采用软件ATAT^[32]中关于团簇展开(CE)法的相关程序^[33,34],结合第一性原理计算,来分析和确立合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的有序相结构。

本研究所涉及的第一性原理计算基于密度泛函理论,采用学术软件VASP中的相关程序完成^[35]。其中,电子与离子的相互作用采用缀加平面波赝势(PAW)描述^[36],电子的交换关联作用采用基于广义梯度近似(GGA)的PBE泛函来处理^[37]。采用超胞法计算模拟原子结构模型,其中,真空层选择为18 Å,目的是消除邻近层间的相互作用。基函数平面波部分的截断能选取为450 eV。布里渊区 k 点的选择采用K空间MP积分法^[38],对于无序相和有序相结构, k 点网格选取分别为以 Γ 点为中心的 $9 \times 5 \times 1$ 和 $7 \times 7 \times 1$ 。当原子间作用力小于0.01

eV/Å时,停止对晶格结构的几何优化,电子自洽场计算收敛标准为 10^{-6} eV。为了深入了解费米能级附近带边结构,我们采用量子反折叠法,将超胞中复杂的能带结构反折叠到原胞的布里渊区中^[39,40]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的结构和热力学特性

建立 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 初始的合金原子结构,通过第一性原理计算获得这些体系的能量,建立CE法中相互作用的相关参数,然后通过CE法,预言新的原子结构。在计算中, $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的形成能通过下式进行表达:

$$E_{x_{\text{form}}}(\{\sigma\}, x) = E_{\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}}(\{\sigma\}, x) - [xE_{\text{WSe}_2} + (1-x)E_{\text{WS}_2}], \quad (1)$$

式中, $E_{\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}}$, E_{WSe_2} , E_{WS_2} 分别代表原子构型为 $\{\sigma\}$ 的单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, WSe_2 和 WS_2 的能量,其中能量单位为meV/阴离子。随着组分变化,形成能量的曲线如图2(a)所示。形成能为负值表明此结构能自发地形成,可以看到,在基线(圆圈点线)上存在3个基态结构,即为有序相。3种有序相对应的组分分别为 $1/3, 1/2$ 和 $2/3$,原子结构如图2(b)~(d),结果与文献^[25]一致。在对应组分下,有序相的能量比无序相的小,说明在低温下,有序相比无序相更易合成。实际生长单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 时,在热激发下,有序相很有可能遭到破坏而形成准有序相。为了验证这一想法,我们建立了有序相的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞,并交换了双层阴离子层中其中一层的一对阴离子(S和Se)的位置,暂时称该结构为准有序相。准有序相的形成能如图2中的三角形点所示,可以看到,准有序相的能量大于有序相,小于无序相。因此,在实际生长环境下外部因素的作用,例如温度效应,使得阴离子的有序排列变为无序排列。

图1 (网络版彩色)Se组分为1/6(a), 5/6(b), 1/3(c), 1/2(d)和2/3(e)的无序相的原子结构示意图

Figure 1 (Color online) Atomic structures of disordered phases with different concentration of Se, including $x=1/6$ (a), $5/6$ (b), $1/3$ (c), $1/2$ (d) and $2/3$ (e)

图2 (网络版彩色)单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 结构的形成能与原子结构。(a) 所有可能的单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 结构的形成能。方形点线代表SQS方法获得的无序结构, 圆圈点代表第一性原理(DFT/PBE)直接计算的结构, 星形点代表CE方法预言的结构, 圆圈点代表不同组分下可能形成的有序相结构, 三角形代表基于有序相结构设想的准有序相结构。Se组分为1/3(b), 1/2(c)和2/3(d)的有序相原子结构, 虚线代表相应组分下原子结构的原胞

Figure 2 (Color online) Formation energy and atomic structure of single-layer $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ structure. (a) Formation energies of all the possible atomic structures in monolayer $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ proposed in this work, including the structures of disordered phases from SQS method (square dot-line), directly from DFT/PBE (circle), predicted from CE method (stars), that of ground states with ordered phases (circle dot-line) and the proposed structures based on the ground states (triangle), and the atomic structures of ordered phases, including $x=1/3$ (b), $x=1/2$ (c), and $x=2/3$ (d). Note that dot-line represents the corresponding primitive cell of ordered phase of alloy

目前, 生长单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的温度控制在 890°C ^[17,18]。本研究将探究温度效应对合金自由能的影响。由于声子和电子对有序相和无序相自由能的贡献很小, 这里忽略了声子和电子对有序相和无序相自由能的影响。合金自由能随温度的变化通过下式可表达为^[41]

$$F(x) = E_{\text{form}}(x) - TS(x), \quad (2)$$

$$S(x) = -2k_{\text{B}}[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (3)$$

式中, E_{form} 代表特定构型的合金形成能, T 代表温度, $S(x)$ 代表合金的熵。无序相的熵可以用式(2)和(3)表示, 而有序相的熵为0, 其自由能随温度的变化为一条直线。图3(a)为组分 $x=1/3$ 的有序相和无序相随温度变化的曲线。对于无序相, 随着温度的增加, 自由能线性减小, 在温度为27 K时, 有序相和无序相相交。也就是说, 随着温度的增加, 熵的贡献使得无序相的自由能降低, 意味着无序相较有序相变得更加稳定。在温度为27 K时, 有序相向无序相转变, 使得无序相的合成更加容易。当温度升高到300和1123 K时, 无序相对应的能量分别为-33.2和-124 meV。这也就证明了单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 在实际高温生长中应为无序相, 与实验中STEM所观察到的结果一致。图3(b)和(c)分别为Se组分为1/2和2/3的

自由能随温度的变化曲线, 相变温度分别为28和25 K。 $x=1/2$ 时, 温度升高到300和1123 K时, 对应的自由能分别为-25.9和-134 meV。 $x=2/3$ 时, 温度升高到300和1123 K时, 对应的自由能分别为-32.9和-123 meV。这些研究结果表明阴离子替代形成的半导体合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的相变温度很低。

2.2 单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的能带结构

在处理合金问题时, 通常使用超胞法来建立合金结构, 但是随着超胞尺寸的增大, 其对应的布里渊区会收缩。由于能带的折叠使得计算的超胞能带很密集, 因此, 要从密集的能带图中提取有用的信息是很困难的, 需要采用能带反折叠方法来分析超胞能带, 通过将超胞中密集的能带反折叠到原胞的布里渊区中, 可呈现出清晰的能带结构。

图4(b)~(d)展示了 $x=1/3$, $1/2$, $2/3$ 有序相的折叠能带图。图中可以看到, $x=1/3$ 和 $2/3$ 时, 导带底(CBM)和价带顶(VBM)均位于 Γ 点, 是直接带隙半导体; 而 $x=1/2$ 时, VBM和CBM都位于K点, 这样的差异是由计算能带的超胞选取不同造成的。当Se组分为1/3和2/3时, CBM和VBM处均存在一个二重简并带; 当Se组分为1/2时, 在VBM和CBM处并未出现二重简并带。图5(a), (d)和(g)

图3 (网络版彩色)Se组分为1/3(a), 1/2(b)和2/3(c)的有序相和无序相自由能随温度的变化曲线

Figure 3 (Color online) Curves of free energy vs. temperature of ordered phases and disordered phases, including $x=1/3$ (a), $x=1/2$ (b) and $x=2/3$ (c)

图4 (网络版彩色)WS_{2(1-x)}Se_{2x}有序相合金结构的能带结构. (a) $x=1$; (b) $x=1/3$; (c) $x=1/2$; (d) $x=2/3$; (e) $x=0$

Figure 4 (Color online) Band structures of WS_{2(1-x)}Se_{2x} ordered phase alloy structure, including $x=1$ (a), $x=1/3$ (b), $x=1/2$ (c), $x=2/3$ (d) and $x=0$ (e)

展示了有序相 $x=1/3$, $1/2$ 和 $2/3$ 的能带反折叠图, 点的颜色深浅表示的是本征值的反折叠权重, 点的颜色在能带不同区域的深浅不一表明, 形成合金中, 平移对称性遭到了破坏. 研究表明, 带能反折叠后, Se组分为 $x=1/3$ 和 $2/3$ 的有序相结构的导带底和价带顶均位于原胞布里渊区的K点, 与其母结构WS₂, WSe₂的能带(图4(a))相似. 同时, 我们观察到3种有序相的导带底和价带顶均为二重简并带, 折叠能带图中 Γ 点的二重简并价带顶和导带底($x=1/3$ 和 $2/3$)被反折叠到了原胞布里渊区的K点. 同时, 我们注意到在K点附近的CBM和VBM的二重简并带中, 第二条带的反折叠权重很小, 特别是在 $x=1/2$ 有序相结构中, K点附近的二重简并带中的第二条带几乎消失了.

本文分析了这些有序相的CBM二重简并带实空间的电荷密度分布. 如图5所示, 电荷主要分布在W原子上, 具有 dz^2 特性. 我们知道, WS₂和WSe₂的导带底均是W原子的 dz^2 起主要贡献, 也会有少量的S原子或Se原子的p轨道贡献, 所以称这两条CBM简并带为W-S带和W-Se带. 我们注意到在 $x=1/3$ 有序相结构中, 由于结构的高对称性, 每个W原子周围有4个S和2个Se, 这导致这种近简并的第一条带为W-S带, 第二条带为W-Se带, 如图5(b)和(c)所示, W- dz^2 形成典型的高对称图案. 同理, 在 $x=2/3$ 有序相结构中, 每个W原子周围有4个Se和2个S, 导致第一条带为W-Se带, 第二条带为W-S带, 如图5(e)和(f)所展示的对称图案. 在 $x=1/2$ 有序相结构中, 每个W原子周围高度有序地分布3个Se和3个S原子, 导致二重

图5 (网络版彩色) Se组分为1/3(a~c), 2/3(d~f)和1/2(g, h)的有序相结构的能带反折叠图和K点处导带底二重简并态的实空间电荷密度分布图。
 $x=1/2$ 的有序相在K点处导带底为一重简并态

Figure 5 (Color online) Unfolding band structures and corresponding electronic density distribution at the K point of CBM of ordered phases, including $x=1/3$ (a~c), $2/3$ (d~f), and $1/2$ (g, h). Note that the state of the ordered phase with $x=1/2$ at K of CBM is single degenerate and that with $x=1/3$ and $2/3$ are double degenerate

简并在K点消失, CBM的该条带中的每个W原子上都有 dz^2 轨道电荷密度投影, 如图5(h)所示。

在图6(a), (b)和(g)中, 我们展示了无序相 $x=1/3$, $1/2$ 和 $2/3$ 的能带反折叠图, 与有序相的反折叠能带图的带边结构相似。不同的是, 在CBM和VBM的二重简并带中, 第二条带的反折叠权重增加了, 可以理解为S和Se的无序分布所致。例如, 在 $x=1/3$ 无序相结构中, 并不能保证每个W原子周围高度有序地分布2个Se和4个S原子。这导致带边的W-Se带和W-S带被杂化, 从而使第二条带的反折叠权重增加。如图6所示, CBM带边在K点的电荷密度分布, 进一步证实了W-Se带和W-S带的杂化行为。以上分析表明, $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 合金的带边主要由W的 dz^2 控制, S和Se的p轨道与W的d轨道杂化, 可以对

带边进行明显的调制。

2.3 单层 $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 的带隙

对于光电材料而言, 带隙在其潜在的应用中扮演着重要的角色。我们从有序相和无序相的能带图中抽取带隙, 探究了带隙随Se组分 x 的变化。在这里, 需要注意的是, 在 WS_2 和 WSe_2 中, 自旋轨道耦合(SOC)在布里渊区K点的VBM产生很大的劈裂^[42]。在本研究中, 不考虑自旋轨道耦合的作用, 因为自旋轨道耦合作用不改变 WS_2 和 WSe_2 的有效质量, 以及接近VBM和CBM的能带特性^[43]。图7(a)展示了 $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ 单层合金有序相和无序相带隙随Se组分的变化曲线。可以看到, 无序相带隙随组分的变化具有线型趋势, 我们用下式描述带

图6 (网络版彩色) Se组分为1/3(a, c, e), 1/2(b, d, f)和2/3(g, h, i)的无序相结构的能带反折叠图, 以及K点处导带底二重简并态的实空间电荷密度分布图

Figure 6 (Color online) Unfolding band structures and corresponding electronic density distribution at the K point of CBM of disordered phases, including $x=1/3$ (a, c, e), $1/2$ (b, d, f), and $2/3$ (g, h, i). Note that the state at K of CBM is double degenerate

图7 (网络版彩色)单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的带隙值与能带位置随Se组分的变化. (a) 无序相和有序相结构的带隙随Se组分的变化, 圆形和六边形分别代表无序相和有序相, 曲线为无序相带隙的拟合曲线. (b) WS_2 , WSe_2 及有序相结构和无序相结构价带顶和导带底带边位置的变化

Figure 7 (Color online) Variation of band gap value and band position of single-layer $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ with Se. (a) Composition band gaps of ordered phases (circle), disordered phases (hexagon) and fitting curve (line) from the band gaps of disordered phases. (b) Band edges of VBM and CBM in WS_2 , WSe_2 , ordered phases and disordered phases

隙弯曲因子:

$$E_g(\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}) = (1-x)E_g(\text{WS}_2) + xE_g(\text{WSe}_2) - bx(1-x), \quad (4)$$

式中, $E_g(\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x})$, $E_g(\text{WS}_2)$ 和 $E_g(\text{WSe}_2)$ 分别为 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, WS_2 和 WSe_2 的带隙, 参数 b 代表所谓的弯曲因子. 通过拟合得到的带隙弯曲因子为 $b=0.0016 \pm 0.0037 \text{ eV}$, 并且带隙值可以与实验数值相比拟^[18,44]. 图中六边形代表有序相的带隙, 从图中可以看到, 有序相和无序相带隙几乎一样, 这种现象明显不同于阳离子替代合金 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 中有序相和无序相带隙的变化.

为了研究带边随组分 x 的变化, 我们使用真空能级校正方法^[45]计算了 WS_2 , WSe_2 , 有序相和无序相($x=1/3, 1/2, 2/3$)的VBM和CBM带边, 如图7(b)所示. 结果表明, 随着Se组分的增加, 无序相VBM和CBM带边能级同时升高, 升高的趋势不同导致带隙的线性变化. 在同一组分下, 有序相和无序相的VBM和CBM带边能级一样, 表明VBM带边仅与S和Se在合金中的组分比率有关, 而与S和Se在晶格中的有序和无序排列无关, 这种现象可以归因于VBM和CBM带边主要来自于阳离子W的贡献. 在阳离子替代半导体合金(如 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$)中, 在同样的组分下, CBM带边与阳离子Mo和W的有序和无序排列密切相关.

2.4 单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的有效质量

为了探索 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 在电学输运上的应用, 我们研究了CBM电子和VBM空穴的有效质量. $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的CBM和VBM都位于布里渊区的K点, 下面我们将分析

K点处电子和空穴的有效质量. 载流子有效质量可通过下式计算:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk^2}, \quad (5)$$

式中, m^* 为有效质量, $E(k)$ 表示能量. 图8为计算的有序相和无序相的电子和空穴的有效质量随Se组分的变化. 我们发现随着Se组分的增加, 无序相电子的有效质量与 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 一样, 具有非线性的变化趋势^[26,43], 沿 $\text{K} \rightarrow \text{M}$ 和 $\text{K} \rightarrow \Gamma$ 两个方向的变化规律相似. 有序相的电子有效质量低于无序相. 随着Se组分的增加, 无序相空穴的有效质量也呈现非线性变化趋势. 沿 $\text{K} \rightarrow \text{M}$ 和 $\text{K} \rightarrow \Gamma$ 两个方向的有效质量的变化趋势相似, 但对于相同合金组分结构, 沿 $\text{K} \rightarrow \Gamma$ 方向的有效质量要小于沿 $\text{K} \rightarrow \text{M}$ 方向. 同时, 有序相空穴的有效质量明显比无序相的大.

3 总结

通过第一性原理计算结合SQS结构模型和CE结构搜索法, 探索了单层半导体合金 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的有序相和无序相的热力学特性和电学特性. 我们发现随着温度的增加, 有序相会向无序相发生相变, 组分在 $x=1/3, 1/2$ 和 $2/3$ 时, 相变温度分别为27, 28和25 K. 这主要是S原子和Se原子的无序排布所导致的结构熵发生变化引起的.

通过能带反折叠法, 研究了有序相和无序相的电子结构. 发现CBM和VBM带边存在二重简并特性, 该现象不同于其母结构 WS_2 和 WSe_2 的CBM和VBM带边, 它们的带边是一重简并的. 此外, 发现在有序相的CBM

图8 (网络版彩色)沿K→M和K→ Γ 方向的K点处电子(a, b)和空穴(c, d)的有效质量, 包括有序相和无序相两种情况

Figure 8 (Color online) Effective mass of electron (a, b) and hole (c, d) of K point at the conduction-band minimum and valence-band maximum along K→M and K→ Γ directions, including that of ordered phases and disordered phases

带边, 由于结构中S和Se分布的高度有序性, 出现W的d轨道的高度有序分布, 导致二重简并带中的第二条带的权重很小. 在无序相中, 由于两条简并带的杂化, 第二条带的权重明显增加. 带隙随组分的变化并没有呈现出阳离子替代合金 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 中的带隙弯曲效应, 而是呈现出线性变化趋势. 阳离子W对CBM和VBM起主要作用, 使得有序相和无序相的VBM和CBM带边能级

只与Se和S的组分比相关, 而与Se和S原子的有序度无关, 因此有序相和无序相具有相同的带隙. 从载流子的运输特性上看, 无序相比有序相的电子有效质量大, 无序相的空穴有效质量比有序相小. 本研究关于 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 的研究结果可以拓展到其他阴离子替代形成的二维半导体合金材料, 同时发现不同的原子排布(有序和无序相)对合金材料的电子性质有明显影响.

参考文献

- Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Qiu D Y, da Jornada F H, Louie S G. Optical spectrum of MoS_2 : Many-body effects and diversity of exciton states. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 216805
- Bernardi M, Palummo M, Grossman J C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano Lett*, 2013, 13: 3664–3670
- Ramasubramanian A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2012, 86: 115409
- Ugeda M M, Bradley A J, Shi S F, et al. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. *Nat Mater*, 2014, 13: 1091–1095
- Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS_2 transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
- Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS_2 . *ACS Nano*, 2011, 5: 9934–9938
- Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805
- Zhang Y, Chang T R, Zhou B, et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe_2 . *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 111–115
- Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, et al. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS_2 and WSe_2 . *ACS Nano*, 2012, 7: 791–797

- 11 Gutiérrez H R, Perea-López N, Elías A L, et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers. *Nano Lett*, 2012, 13: 3447–3454
- 12 Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2010, 10: 1271–1275
- 13 Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J Appl Phys*, 2001, 89: 5815–5875
- 14 Žutić I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev Mod Phys*, 2004, 76: 323–410
- 15 Shan W, Walukiewicz W, Ager J W, et al. Band anticrossing in gainnas alloys. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1221–1224
- 16 Fan X F, Zhu Z, Ong Y S, et al. A direct first principles study on the structure and electronic properties of Be_xZn_{1-x}O. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 121121
- 17 Duan X, Wang C, Fan Z, et al. Synthesis of WS₂Se_{2-2x} alloy nanosheets with composition-tunable electronic properties. *Nano Lett*, 2016, 16: 264–269
- 18 Fu Q, Yang L, Wang W, et al. Synthesis and enhanced electrochemical catalytic performance of monolayer WS_{2(1-x)}Se_{2x} with a tunable band gap. *Adv Mater*, 2015, 27: 4732–4738
- 19 Huang J, Wang W, Fu Q, et al. Stable electrical performance observed in large-scale monolayer WSe_{2(1-x)}S_{2x} with tunable band gap. *Nanotechnology*, 2016, 27: 13LT01
- 20 Liang K, Yan Y, Guo L, et al. Strained W(Se_xS_{1-x})₂ nanoporous films for highly efficient hydrogen evolution. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1315–1320
- 21 Gomyo A, Suzuki T, Iijima S. Observation of strong ordering in Ga_xIn_{1-x}P alloy semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1988, 60: 2645–2648
- 22 Stetter F W S, Cwiklik L, Jungwirth P, et al. Single lipid extraction: The anchoring strength of cholesterol in liquid-ordered and liquid-disordered phases. *Biophys J*, 2014, 107: 1167–1175
- 23 Amin R, Belharouk I. Part i: Electronic and ionic transport properties of the ordered and disordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode. *J Power Sources*, 2017, 348: 311–317
- 24 Sarkar S, Balisetty L, Shanbogh P P, et al. Effect of ordered and disordered phases of unsupported Ag₃ in nanoparticles on the catalytic reduction of p-nitrophenol. *J Catal*, 2014, 318: 143–150
- 25 Kang J, Tongay S, Li J, et al. Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: Stability and band bowing. *J Appl Phys*, 2013, 113: 143703
- 26 Tan W, Wei Z, Liu X, et al. Ordered and disordered phases in Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer. *Sci Rep*, 2017, 7: 15124
- 27 Chen Y, Xi J, Dumcenco D O, et al. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. *ACS Nano*, 2013, 7: 4610–4616
- 28 Zhang M, Wu J, Zhu Y, et al. Two-dimensional molybdenum tungsten diselenide alloys: Photoluminescence, raman scattering, and electrical transport. *ACS Nano*, 2014, 8: 7130–7137
- 29 Klee V, Preciado E, Barroso D, et al. Superlinear composition-dependent photocurrent in CVD-grown monolayer MoS_{2(1-x)}Se_{2x} alloy devices. *Nano Lett*, 2015, 15: 2612–2619
- 30 Zunger A, Wei S H, Ferreira L G, et al. Special quasirandom structures. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 353–356
- 31 Wei S H, Ferreira L G, Bernard J E, et al. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures. *Phys Rev B*, 1990, 42: 9622–9649
- 32 van de Walle A, Asta M, Ceder G. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide. *Calphad*, 2002, 26: 539–553
- 33 Laks D B, Ferreira L G, Froyen S, et al. Efficient cluster expansion for substitutional systems. *Phys Rev B*, 1992, 46: 12587–12605
- 34 Sanchez J M. Cluster expansion and the configurational theory of alloys. *Phys Rev B*, 2010, 81: 224202
- 35 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558–561
- 36 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 37 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 38 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 39 Huang H, Zheng F, Zhang P, et al. A general group theoretical method to unfold band structures and its application. *New J Phys*, 2014, 16: 033034
- 40 Zheng F, Zhang P, Duan W. Quantum unfolding: A program for unfolding electronic energy bands of materials. *Comput Phys Commun*, 2015, 189: 213–219
- 41 Lambrecht W R L, Segall B. Anomalous band-gap behavior and phase stability of c-BN-diamond alloys. *Phys Rev B*, 1993, 47: 9289–9296
- 42 Zhu Z Y, Cheng Y C, Schwingenschlögl U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys Rev B*, 2011, 84: 153402
- 43 Xi J, Zhao T, Wang D, et al. Tunable electronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: A first-principles prediction. *J Phys Chem Lett*, 2013, 5: 285–291
- 44 Zheng B, Ma C, Li D, et al. Band alignment engineering in two-dimensional lateral heterostructures. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 11193–11197
- 45 Fall C J, Binggeli N, Baldereschi A. Deriving accurate work functions from thin-slab calculations. *J Phys-Condens Matter*, 1999, 11: 2689–2696

Summary for “单层 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ 中的有序相和无序相”

Ordered and disordered phases in $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ monolayer

Wei Tan¹, Zhipeng Wei^{1*}, Xiaomin Liu¹, Xuan Fang¹, Dan Fang¹, Xiaohua Wang¹, Dengkui Wang¹, Jilong Tang¹, Fengyuan Lin¹ & Xiaofeng Fan^{2*}¹ State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;² Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China* Corresponding authors, E-mail: zpweicust@126.com; xffan@jlu.edu.cn

In the study of two-dimensional (2D) materials with appropriate band gaps, transition metal sulfides have been widely studied because of their superior electrical properties compared with traditional three-dimensional (3D) semiconductor materials. For the alloying system, modifying the composition and structures is an important way to modulate the electronic properties of 2D-semiconductor materials. Taking $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ as an example, we studied the thermodynamic properties and electrical characteristics of different anions (ordered and disordered phases) on the material after the anion replaced transition metal sulfide alloy. The thermodynamic properties of monolayer semiconductor alloy of $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ are explored by using the special quasi-random structure method (SQS) and cluster expansion method (CE) combining with first-principle calculation. We found that phase transition from ordered phase to disordered phase happened at the concentration of $x=1/3$, $1/2$, and $2/3$, and the phase transition temperatures are 27, 28, and 25 K, respectively. This indicates that as the temperature increases, the entropy contribution reduces the free energy of the disordered phase, which means that the disordered phase becomes more stable than the ordered phase. At the phase transition temperature, the ordered phase changes to the disordered phase, making the synthesis of the disordered phase easier. With first-principle band structure calculation and band unfolding method, the energy band anti-folding method is used to analyze the supercell energy bands. By unfolding the dense energy bands in the supercells into the Brillouin region of the original cell, a clear band structure can be presented. We found that the origin of valence band maximum and conduction band minimum is mainly from the d orbitals of W. We chose the band gaps from the energy band diagrams of the ordered and disordered phases to investigate the changes of the band gaps with the Se composition x . By fitting, the band gaps for the disordered phase are linear with x . The band gap values of different components match well with the experimental results. For ordered phase, the band gap value is the same as that of the disordered phase. For further explanation, we use the method of vacuum level correction to calculate the VBM and CBM band edges of WS_2 , WSe_2 , ordered phase and disordered phase ($x=1/3$, $1/2$, $2/3$). Since the band edges of VBM and CBM mainly come from the contribution of cation W, with the increase of the Se component, the band edge levels of the disordered phase VBM and CBM increase at the same time. Due to the different rising trends, the band gap changes linearly. Under the same composition, the ordered and disordered phases have the same VBM and CBM band edge levels, which indicate that the VBM band edge is only related to the composition ratio of S and Se in the alloy, but not to the ordered and disordered arrangement of S and Se in the lattice. However, the change of effective mass of electron and hole with Se composition is sensitive to the anionic arrangement. The effective mass of electrons in the disordered phase is greater than the effective mass of electrons in the ordered phase, and the effective mass of holes in the disordered phase is smaller than that of the ordered phase. The results in this paper can be extended to other 2D semiconductor alloy materials formed by substitution of anions, which is of great significance for controlling material synthesis.

monolayer $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, ordered phase, disordered phase, electronic propertiesdoi: [10.1360/TB-2019-0683](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0683)