论文

应变和电场调控HfSe₂/PtSe₂异质结的电子结构苏进楠¹, 陈俊杰¹, 潘敏², 胡凯歌^{1*}, 文敏儒¹, 邢祥军¹, 唐振华¹, 吴福根³,
聂兆刚^{1*}, 董华锋^{1*}

1. 广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006;

2. 西南交通大学超导与新能源研究开发中心, 成都 610031;

3. 广东工业大学材料与能源工程学院, 广州 510006

*联系人, 胡凯歌, E-mail: hukaige@gdut.edu.cn; 聂兆刚, E-mail: zgnie@gdut.edu.cn; 董华锋, E-mail: hfdong@gdut.edu.cn

收稿日期: 2021-02-23; 接受日期: 2021-04-07; 网络出版日期: 2021-05-13

国家重点研发项目(编号: 2017YFE0301404)、国家自然科学基金(编号: 11774071, 11774069)、广东省珠江人才计划(编号: 2017GC010251)、广东省自然科学基金(编号: 2017B030306003)和广州市科技创新发展专项资金(编号: 201904010104)资助

摘要 本团队通过基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统地研究了HfSe₂/PtSe₂范德瓦尔斯异质结(van der Waals heterostructures, vdWHs)的电子性质, 包括堆垛方式、层间耦合、应变和外电场的影响. 发现堆垛方式可以调节能带对齐类型——AA, AB'和AC'堆垛时为II型, AB, AC, AA'则为I型. 在六种堆垛方式中, AA堆垛是最稳定的, 其层间距为2.87 Å, 带隙为1.0 eV, II型的能带对齐方式有利于电子-空穴载流子的分离. 进一步的计算表明, HfSe₂/PtSe₂异质结的电子性质可以通过垂直应变和双轴面内应变有效调节: 在施加应变或改变层间距后, 可以在HfSe₂/PtSe₂异质结中观察到从II型到I型能带对齐类型的转变; 不仅如此, 压缩应变和层间耦合还可以有效调控异质结的带隙大小. 本研究将为未来HfSe₂/PtSe₂异质结在纳米电子及光电设备中的应用提供理论基础.

关键词 过渡金属二硫化物, 范德瓦尔斯异质结, 应变, 外电场, 能带对齐

PACS: 73.40.Lq, 73.20.At, 73.61.Ga, 73.90.+f

1 引言

自从英国曼彻斯特大学的Novoselov^[1]于2004年成功剥离出单层石墨烯后, 二维材料便成为半导体和材料科学领域的研究热点. 虽然石墨烯具有载流子迁移率高、电导率高以及比表面积大等许多优异的性质, 但没有带隙极大地限制了它的应用^[2]. 研究发现, 许多新型二维材料比如过渡金属

二硫化物MoS₂, WS₂^[3-5]和磷烯^[6]等, 是具有天然带隙的本征半导体, 在电子和光电器件中显示出巨大的应用潜力. 不仅如此, 基于二维材料构建范德瓦尔斯异质结(van der Waals heterostructures, vdWHs)将会带来许多可能性, 例如隧道晶体管、谐振隧道二极管以及发光二极管等^[7,8]. 近年来, 过渡金属二硫化物异质结由于其优异的电子和光电特性引起了广泛关注. 例如, Zhou等人^[9]研究发现,

引用格式: 苏进楠, 陈俊杰, 潘敏, 等. 应变和电场调控HfSe₂/PtSe₂异质结的电子结构. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 087312

Su J N, Chen J J, Pan M, et al. Tuning the electronic properties of HfSe₂/PtSe₂ heterostructure using electric field and biaxial strain (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 087312, doi: [10.1360/SSPMA-2021-0046](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0046)

基于 $\text{WSe}_2/\text{SnS}_2$ 异质结制成的隧穿二极管兼具高探测性和响应性. Wang等人^[10]通过理论计算预测 MoS_2/ZnO 异质结具有高效的光催化性能. Huo等人^[11]证实基于 MoS_2/WS_2 异质结制备成的晶体管具有新颖的整流和双极特性. 此外, 在异质结中还发现了一些有趣的物理现象, 比如手性声子^[12]、莫尔激子^[13,14]、谷极化现象^[15,16]以及马约拉纳模^[17]等.

最近, 研究人员使用分子束外延技术成功制备出具有较高载流子迁移率和天然带隙的单层 HfSe_2 ^[18]和 PtSe_2 ^[19,20]. Zhang课题组^[21]通过理论研究发现双轴应变和电荷掺杂的方法可以有效调控单层 HfSe_2 的带隙和力学性质. Wei课题组^[22]则发现, 在单层 HfSe_2 中引入结构缺陷不仅可以产生磁性, 还可以产生半导体-金属相变. 单层 HfSe_2 的各种优异性能, 使它在场效应晶体管、有害气体吸收和光电晶体管等领域有巨大的应用潜力^[23-25]. 与此同时, PtSe_2 的电子性质由于层数、应变以及掺杂等因素的影响而表现出丰富多样的变化^[26,27], 使得 PtSe_2 在许多领域得到了应用, 比如场效应晶体管(Field Effect Transistor, FET)、传感器、热电以及光催化等^[19,28-30]. 目前, 基于 HfSe_2 和 PtSe_2 构成的范德瓦尔斯异质结已经被广泛研究, 例如 $\text{GaSe}/\text{HfSe}_2$ ^[31], $\text{PtSe}_2/\text{MoSe}_2$ ^[32], $\text{PtSe}_2/\text{ZrSe}_2$ ^[33], $\text{PtSe}_2/\text{SnSe}_2$ ^[34]等. 然而, 迄今为止, 还没有针对 HfSe_2 和 PtSe_2 异质结电子性质的研究.

本团队基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 $\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2$ 异质结的电子性质, 系统研究了堆垛方式、外部电场以及应变等因素对异质结电子性质的影响. 研究发现, 垂直和双轴面内应变可以引起异质结的能带对齐类型在II型和I型之间转变, 还能灵活调控带隙的变化. 本研究结果将为后续研究以及相应的器件应用提供理论参考.

2 计算方法

本文的所有计算均采用第一性原理计算软件包VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package)^[35]. 采用投影缀加平面波(Projector Augmented-wave, PAW)赝势^[36], 平面波截断能取500 eV. 电子交换关联作用采用广义梯度近似(Generalized Gradient Ap-

proximation, GGA)的PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)方法^[37]描述. 能量收敛标准为 10^{-5} eV, 结构弛豫计算中原子间的受力收敛标准为0.01 eV/Å. 结构优化和自洽计算分别采用 $6 \times 6 \times 1$ 和 $11 \times 11 \times 1$ 的Monkhorst-Pack K点. 使用HSE06泛函^[38]计算能带结构. 真空层的厚度设为20 Å. 范德瓦尔斯力的作用使用DFT-D3方法^[39]描述, 且所有计算均考虑了自旋轨道耦合(Spin-Orbit Coupling, SOC). 声子谱通过使用phonopy程序包^[40]中采用有限位移法^[41]计算, 计算中采用了 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞.

3 讨论和结论

3.1 单层 HfSe_2 和 PtSe_2 的电子结构

单层 HfSe_2 和 PtSe_2 的晶体结构分别如图1(a)和(b)所示, 它们所属的空间群均为 $P\bar{3}m_1$ (No. 164). 结构弛豫后得到的单层 PtSe_2 和 HfSe_2 的晶格常数分别是 $a=b=3.76$ 和 3.78 Å, 与文献中报道的结果基本一致^[20,42]. 图1(c)和(d)展示了使用PBE+SOC的方法计算的能带结构, 表明单层 HfSe_2 和 PtSe_2 都是间接带隙半导体, 带隙分别为0.5和1.2 eV. 图1(e)和(f)是使用HSE06泛函计算的能带结构, 单层 HfSe_2 和 PtSe_2 的带隙分别是1.36和1.92 eV, 与相关研究基本吻合^[18,20,42]. 接下来, 能带结构计算将全部采用HSE06泛函.

3.2 $\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2$ 异质结的堆垛结构

本研究使用优化好的单层 HfSe_2 和 PtSe_2 构建 $\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2$ 范德瓦尔斯异质结. 单层 HfSe_2 和 PtSe_2 的晶格常数比较接近, 晶格失配率只有0.5%, 因此构建异质结时均采用二者的单胞. 为了找到稳定性最高的异质结构型, 考虑 $\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2$ 异质结的六种不同的堆垛方式: AA, AA', AB, AB', AC和AC'^[33], 如图2所示; 并分别计算这六种堆垛方式下异质结的结合能, 其中结合能的定义为

$$E_b = E_{\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2} - E_{\text{HfSe}_2} - E_{\text{PtSe}_2}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2}$, E_{HfSe_2} 和 E_{PtSe_2} 分别代表 $\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2$ 异质结、单层 HfSe_2 和单层 PtSe_2 的总能.

图 1 (网络版彩图) (a) HfSe₂和(b) PtSe₂单层晶体结构的俯视图和侧视图以及相应的电子结构(c) HfSe₂ (PBE), (d) PtSe₂ (PBE), (e) HfSe₂ (HSE06)和(f) PtSe₂ (HSE06)

Figure 1 (Color online) Top and side views of the crystal structure of 2D (a) HfSe₂ and (b) PtSe₂ and the corresponding electronic structures (c) HfSe₂ (PBE), (d) PtSe₂ (PBE), (e) HfSe₂ (HSE06), and (f) PtSe₂ (HSE06).

图 2 (网络版彩图) HfSe₂/PtSe₂异质结六种堆垛方式的侧视图

Figure 2 (Color online) Side views of HfSe₂/PtSe₂ vdWHs with six different stacking patterns.

本研究发现, AA构型HfSe₂/PtSe₂异质结的结合能最低(表1). 异质结在六种不同堆垛方式下的投影

能带结构如图3所示, 颜色标识卡代表HfSe₂层在异质结投影能带中所占的比重. 结合表1和图3可知, HfSe₂/PtSe₂异质结不同的堆叠方式对其带隙值有一定影响, 而且会有不同的能带对齐类型. 其中AA, AB'和AC'属于II型能带对齐, 而其余三种堆叠方式则是I型能带对齐. 因此通过改变异质结的堆叠方式, 可以在电子设备上实现不同的功能^[11].

图 3 (网络版彩图)不同堆垛方式下HfSe₂/PtSe₂异质结的投影能带结构. (a) AA, (b) AA', (c) AB, (d) AB', (e) AC, (f) AC'

Figure 3 (Color online) Projected band structures of HfSe₂/PtSe₂ vdWH with different stacking patterns. (a) AA, (b) AA', (c) AB, (d) AB', (e) AC, (f) AC'.

表 1 不同堆垛方式的HfSe₂/PtSe₂异质结平衡时的层间距 d , 结合能 E_b , 带隙 E_g , 能带对齐类型

Table 1 The interlayer distance d at equilibrium, binding energy E_b , band gap E_g and band alignment type for each stacking pattern of HfSe₂/PtSe₂ vdWHs

	d (Å)	E_b (eV)	E_g (eV)	Band alignment
AA	2.87	-1.391	1.00	Type II
AB	3.15	-1.371	1.21	Type I
AC	3.57	-1.284	1.22	Type I
AA'	3.57	-1.285	1.23	Type I
AB'	3.06	-1.373	1.05	Type II
AC'	2.99	-1.386	1.13	Type II

3.3 稳定AA堆垛HfSe₂/PtSe₂异质结的物理性质

表1表明AA堆垛的HfSe₂/PtSe₂异质结的能量最低, 说明其最稳定. 为简要起见, 下文将只分析AA构型的异质结. 为了确认其稳定性, 本研究计算了它的声子谱, 结果如图4(a)所示: 声子谱在整个布里渊区都没有虚频, 证明了其结构的稳定性.

从图3(a)可以看出, AA构型异质结的导带最小值(Conduction Band Minimum, CBM)和价带最大值(Variance Band Maximum, VBM)主要分别由HfSe₂和PtSe₂贡献. 由于两种组分半导体的能带交错, 因此AA构型异质结表现出II型能带对齐, 它可以有效地分离电子和空穴, 延长载流子寿命, 在光催化方面具有很大的应用前景^[43,44].

使用功函数作为能带对齐的参考, 功函数的计算公式为

$$W = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}, \quad (2)$$

其中, E_{vac} 代表真空能级, E_{F} 代表费米能级. 在绝对零度下, 对于金属而言费米能级就是电子占据的最高能级, 而对于本征半导体和绝缘体, 它们的费米能级则位于禁带中间.

能带对齐的示意图如图4(c)所示. 在彼此接触之前, PtSe₂和HfSe₂的功函数分别为5.25, 5.47 eV. 形成异质结后, 由于功函数不同, 少量电子会自发从PtSe₂流向HfSe₂, 相应地, PtSe₂和HfSe₂的费米能级分别向下和向上移动, 最终达到一致. HfSe₂/PtSe₂异质结的功函数为5.46 eV, 正如预期的那样, 高于PtSe₂的功函数, 低于HfSe₂的功函数. 由于存在电子电荷转移, 异质结中形成从PtSe₂指向HfSe₂的内建电场. 在这个异质结中, 导带台阶(Conduction Band Offset, CBO)和价带台阶(Valence Band Offset, VBO)的大小分别为0.81和0.31 eV. 图4(b)的差分电荷密度图也佐证了电子是从PtSe₂流向HfSe₂: 黄色代表差分电荷符号为正, 即该区域有电子转移进来, 而浅蓝色表示符号为负, 即该区域有电子转移出去.

3.4 垂直应变的效应

应变是一种有效调控二维材料性质的常用方法^[21,26,45,46], 有望通过外部应变调控HfSe₂/PtSe₂异

质结的电子性质. 本文首先研究垂直应变对异质结的电子结构的影响. 通过改变层间距的大小引入垂直应变, 在不同层间距下AA堆垛的HfSe₂/PtSe₂异质结的投影能带结构如图5所示. 带隙随着层间距的增加呈现出增加的趋势, 随着层间距的减小而减小. 需要特别指出的是, 当层间距增加为3.24 Å时, HfSe₂/PtSe₂异质结的能带对齐类型由II型转变为I型. I型能带对齐异质结可以有效束缚电子空穴对, 主要用于光伏器件中. II型能带对齐异质结可以有效分离电子与空穴, 延长载流子寿命, 主要用于光催化领域. 层间耦合作为一种有效调控异质结电子性质的方法, 会对未来的多功能电子和光电设备制造产生重要影响^[47,48].

3.5 双轴面内应变的效应

接下来研究双轴面内应变对AA型HfSe₂/PtSe₂异

图4 (网络版彩图) (a) AA堆垛的HfSe₂/PtSe₂异质结的声子谱. (b) 异质结的差分电荷密度 $\Delta\rho = \rho_{\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2} - \rho_{\text{HfSe}_2} - \rho_{\text{PtSe}_2}$, 等值面的取值是 $0.00035 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. (c) PtSe₂, HfSe₂和HfSe₂/PtSe₂的能带对齐示意图

Figure 4 (Color online) (a) Phonon spectra of AA-stacking HfSe₂/PtSe₂ vdWH and (b) iso-surface of the charge density difference for HfSe₂/PtSe₂ vdWH $\Delta\rho = \rho_{\text{HfSe}_2/\text{PtSe}_2} - \rho_{\text{HfSe}_2} - \rho_{\text{PtSe}_2}$, where the iso-surface value is set to $0.00035 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. (c) Band alignment of PtSe₂, HfSe₂ and HfSe₂/PtSe₂.

图 5 (网络版彩图)不同层间距下AA型HfSe₂/PtSe₂异质结的投影能带结构. (a) 2.47 Å, (b) 2.62 Å, (c) 3.06 Å, (d) 3.24 Å
Figure 5 (Color online) Projected band structures of AA-type HfSe₂/PtSe₂ vdWH with different interlayer distances. (a) 2.47 Å, (b) 2.62 Å, (c) 3.06 Å, (d) 3.24 Å.

质结电子性质的影响. 双轴应变 ϵ 的定义为

$$\epsilon = (a - a_0)/a \times 100\%, \quad (3)$$

其中, a 和 a_0 分别是施加应变后和应变前(无应变时)的晶格常数. ϵ 的正(负)值表示拉伸(压缩)应变. 本研究中所加应变的变化范围为-5%到5%, AA构型HfSe₂/PtSe₂异质结在各种应变下的投影能带结构如图6(a)–(e)所示. 异质结的带隙在双轴拉伸应变的作用下变化不大, 能带对齐仍然保持II型, 如图6(d)和(e)所示. 在拉伸5%时CBO和VBO分别变为0.45和0.87 eV, 这是HfSe₂位于 Γ 点的VBM相对费米能级下移而PtSe₂的VBM只有很小的变化的结果. 异质结的CBM和VBM随双轴应变的变化如图6(f)所示. 在压缩应变的作用下, 随着压缩应变的增加, CBM减小, VBM变化不大, 体系的能隙变小. 在压缩应变达到约3%时, HfSe₂的VBM高于PtSe₂的VBM, 此时异质结的能带对齐类型由II型转变为I型. 带隙变化如图6(f)所示, 该图清晰显示出HfSe₂/PtSe₂异质结的带隙对压缩应变敏感, 随着压缩应变的增加而快速减小.

3.6 电场的效应

除了应变, 外部电场也是一种调控二维材料电子性质的有效手段^[49–51]. 因此, 本团队进一步研究了

图 6 (网络版彩图)双轴应变分别为(a) -5%, (b) -3%, (c) 0, (d) 3%, (e) 5%时HfSe₂/PtSe₂异质结的投影能带结构. (f) 双轴应变下VBM, CBM以及带隙的变化

Figure 6 (Color online) The projected band structures of HfSe₂/PtSe₂ vdWH with biaxial strain (a) -5%, (b) -3%, (c) 0, (d) 3%, (e) 5%. (f) VBM, CBM and band gap under different biaxial strains.

电场对HfSe₂/PtSe₂异质结的电子性质的影响. 施加的外部电场垂直于异质结的堆叠层, 正方向定义为从HfSe₂层指向PtSe₂层. 注意在此定义下, 电荷转移导致的异质结内建电场为负向电场. 本研究考虑的电场强度范围为 ± 0.2 V/Å, HfSe₂/PtSe₂异质结在不同大小的电场下的投影能带结构如图7所示. 从图中可以看出, 无论是在负向电场或者正向电场的作用下, 异质结仍然保持为II型. 异质结的带隙随着负向电场的增加而缓慢变小, 反之随着正向电场的增加而缓慢增加. HfSe₂/PtSe₂异质结在外部电场的作用下仍然保持着II型能带对齐的特性, 这表明它对电场作用的鲁棒性高, 因此可以期望基于该异质结制备而成的电子设备能够在外电场下稳定工作.

4 结论

本团队使用基于密度泛函理论的第一性原理

图 7 (网络版彩图)不同电场下HfSe₂/PtSe₂异质结的投影能带结构. (a) -0.2 V/Å , (b) -0.1 V/Å , (c) 0.1 V/Å , (d) 0.2 V/Å

Figure 7 (Color online) Projected band structures of HfSe₂/PtSe₂ vdWH under different electric fields. (a) -0.2 V/Å , (b) -0.1 V/Å , (c) 0.1 V/Å , (d) 0.2 V/Å .

方法, 研究了不同堆叠方式、层间距、双轴应变以及外部电场对HfSe₂/PtSe₂异质结电子性质的影响. 结果表明, 异质结的不同堆叠方式分别可以产生II型(AA, AB'和AC')和I型(AB, AC, AA')能带对齐类型. 其中, AA堆叠方式是最稳定的, 平衡时层间距为 2.87 Å , 带隙为 1.0 eV . 异质结的层间距减少会

使带隙变小, 而增加层间距则使能带对齐由II型变为I型. HfSe₂/PtSe₂异质结在拉伸应变的作用下带隙变化不大, 仍然保持II型能带对齐, 反之压缩应变超过3%时, 会发生能带对齐类型的转变, 即由II型转变为I型. 本研究将为HfSe₂/PtSe₂异质结在纳米电子及光电设备中的应用提供理论基础.

参考文献

- Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 780–793
- Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
- Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, et al. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS Nano*, 2013, 7: 791–797
- Wang J H, Zhu G A, Xie Z J, et al. First-principles studies electronic structures and optical properties of four new phosphorene polymorphs (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 056801 [王靖辉, 朱国安, 谢中静, 等. 四种新型磷烯电子结构及光学性质的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 056801]
- Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353: aac9439
- Zhou X, Hu X, Zhou S, et al. Tunneling diode based on WSe₂/SnS₂ heterostructure incorporating high detectivity and responsivity. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703286
- Wang S, Ren C, Tian H, et al. MoS₂/ZnO van der Waals heterostructure as a high-efficiency water splitting photocatalyst: A first-principles study. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 13394–13399
- Huo N, Kang J, Wei Z, et al. Novel and enhanced optoelectronic performances of multilayer MoS₂-WS₂ heterostructure transistors. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 7025–7031
- Zhang W, Srivastava A, Li X, et al. Chiral phonons in the indirect optical transition of a MoS₂/WS₂ heterostructure. *Phys Rev B*, 2020, 102: 174301
- Jin C, Regan E C, Yan A, et al. Observation of moire excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices. *Nature*, 2019, 567: 76–80

- 14 Tran K, Moody G, Wu F, et al. Evidence for moire excitons in van der Waals heterostructures. *Nature*, 2019, 567: 71–75
- 15 Unuchek D, Ciarrocchi A, Avsar A, et al. Valley-polarized exciton currents in a van der Waals heterostructure. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 1104–1109
- 16 Rivera P, Seyler K L, Yu H, et al. Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure. *Science*, 2016, 351: 688–691
- 17 Xu J P, Wang M X, Liu Z L, et al. Experimental detection of a Majorana mode in the core of a magnetic vortex inside a topological insulator-superconductor Bi₂Te₃/NbSe₂ heterostructure. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 017001
- 18 Yue R, Barton A T, Zhu H, et al. HfSe₂ thin films: 2D transition metal dichalcogenides grown by molecular beam epitaxy. *ACS Nano*, 2015, 9: 474–480
- 19 Zhao Y, Qiao J, Yu Z, et al. High-electron-mobility and air-stable 2D layered PtSe₂ FETs. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604230
- 20 Wang Y, Li L, Yao W, et al. Monolayer PtSe₂, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt. *Nano Lett*, 2015, 15: 4013–4018
- 21 Li S, Zhou M, Wang X, et al. HfSe₂ monolayer stability tuning by strain and charge doping. *Phys Lett A*, 2020, 384: 126534
- 22 Zhao X, Gao Y, Zhang H, et al. Effect of structural defects and S-doped on electronic structure and magnetic properties of HfSe₂ monolayer. *J Magn Magn Mater*, 2019, 479: 192–198
- 23 Kang M, Rathi S, Lee I, et al. Electrical characterization of multilayer HfSe₂ field-effect transistors on SiO₂ substrate. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 143108
- 24 Cui H, Jia P, Peng X. Adsorption of SO₂ and NO₂ molecule on intrinsic and Pd-doped HfSe₂ monolayer: A first-principles study. *Appl Surf Sci*, 2020, 513: 145863
- 25 Yin L, Xu K, Wen Y, et al. Ultrafast and ultrasensitive phototransistors based on few-layered HfSe₂. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 213105
- 26 Li P, Li L, Zeng X C. Tuning the electronic properties of monolayer and bilayer PtSe₂ via strain engineering. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 3106–3112
- 27 Kar M, Sarkar R, Pal S, et al. Engineering the magnetic properties of PtSe₂ monolayer through transition metal doping. *J Phys Condens Matter*, 2019, 31: 145502
- 28 Boland C S, Coileáin C, Wagner S, et al. PtSe₂ grown directly on polymer foil for use as a robust piezoresistive sensor. *2D Mater*, 2019, 6: 045029
- 29 Guo S D. Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer PtSe₂. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 9366–9374
- 30 Sajjad M, Montes E, Singh N, et al. Superior gas sensing properties of monolayer PtSe₂. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1600911
- 31 Ke C, Tang W, Zhou J, et al. Stress engineering on the electronic and spintronic properties for a GaSe/HfSe₂ van der Waals heterostructure. *Appl Phys Express*, 2019, 12: 031002
- 32 Xiang L, Ke Y, Zhang Q. Tunable giant Rashba-type spin splitting in PtSe₂/MoSe₂ heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2019, 115: 203501
- 33 Zhao X, Niu W, Zhang H, et al. Effects of interlayer coupling and electric field on the electronic properties of PtSe₂/ZrSe₂ van der Waals heterojunctions. *Appl Surf Sci*, 2020, 510: 145316
- 34 Zhao X, Dang M, Niu W, et al. Stable type-II PtSe₂/SnSe₂ van der Waals heterostructure. *Physica E*, 2020, 124: 114254
- 35 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
- 36 Blöchl P E. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- 37 Perdew J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys Rev B*, 1996, 54: 16533–16539
- 38 Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8207–8215
- 39 Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem*, 2011, 32: 1456–1465
- 40 Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Mater*, 2015, 108: 1–5
- 41 Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4063–4066
- 42 Guo H, Lu N, Wang L, et al. Tuning electronic and magnetic properties of early transition-metal dichalcogenides via tensile strain. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 7242–7249
- 43 Obeid M M, Bafekry A, Ur Rehman S, et al. A type-II GaSe/HfS₂ van der Waals heterostructure as promising photocatalyst with high carrier mobility. *Appl Surf Sci*, 2020, 534: 147607
- 44 Kumar R, Das D, Singh A K. C₂N/WS₂ van der Waals type-II heterostructure as a promising water splitting photocatalyst. *J Catal*, 2018, 359: 143–150
- 45 Mao X, Li J, Li C, et al. Biaxial strain induced band transition and valley-spin coupling in the ferromagnetic semiconducting WSe₂/1T-FeCl₂ heterostructure. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 9398–9405

- 46 Farkous M, Bikerouin M, Thuan D V, et al. Strain effects on the electronic and optical properties of van der Waals heterostructure MoS₂/WS₂: A first-principles study. *Physica E*, 2020, 116: 113799
- 47 Li H, Zhou Z, Zhang K, et al. Schottky barrier modulation of a GaTe/graphene heterostructure by interlayer distance and perpendicular electric field. *Nanotechnology*, 2019, 30: 405207
- 48 Lai K, Li H, Xu Y K, et al. Achieving a direct band gap and high power conversion efficiency in an SbI₃/BiI₃ type-II vdW heterostructure via interlayer compression and electric field application. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 2619–2627
- 49 Lu A K A, Houssa M, Luisier M, et al. Impact of layer alignment on the behavior of MoS₂-ZrS₂ tunnel field-effect transistors: An *ab initio* study. *Phys Rev Appl*, 2017, 8: 034017
- 50 Srivastava P K, Hassan Y, Gebredingle Y, et al. Multifunctional van der Waals broken-gap heterojunction. *Small*, 2019, 15: 1804885
- 51 Vu T V, Hieu N V, Phuc H V, et al. Graphene/WSeTe van der Waals heterostructure: Controllable electronic properties and Schottky barrier via interlayer coupling and electric field. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145036

Tuning the electronic properties of HfSe₂/PtSe₂ heterostructure using electric field and biaxial strain

SU JinNan¹, CHEN JunJie¹, PAN Min², HU KaiGe^{1*}, WEN MinRu¹, XING XiangJun¹,
TANG ZhenHua¹, WU FuGen³, NIE ZhaoGang^{1*} & DONG HuaFeng^{1*}

¹*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;*

²*Superconductivity and New Energy R&D Center, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;*

³*School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*

Herein, using the first-principles methods based on the density functional theory, the electronic properties of HfSe₂/PtSe₂ van der Waals heterostructures (vdWHs) and the influence of stacking patterns, interlayer coupling effect, biaxial strain, and external electric field have been investigated systematically. We found that the stacking patterns could modulate the types of band alignment: AA, AB' and AC' belong to type-II band alignment, whereas AB, AC, AA' belong to type-I band alignment. Among these six stacking patterns, the AA stacking pattern was the most stable, with an interlayer distance of 2.87 Å and a bandgap of 1.0 eV, and the type-II band alignment was beneficial for separating electron and hole carriers. Our calculations showed that the electronic properties of HfSe₂/PtSe₂ vdWHs could be effectively modulated via vertical strain and biaxial strains: an interesting transition from type-II to type-I band alignment was observed in HfSe₂/PtSe₂ vdWHs upon applying vertical or biaxial strains. Moreover, the bandgap of the designed heterostructure could be effectively modified through the compressive strain and interlayer coupling. Our findings will provide a theoretical basis for the potential applications of HfSe₂/PtSe₂ vdWHs designing of multifunctional electronic and optoelectronic devices.

transition metal dichalcogenides, van der Waals heterostructures, strain, external electric field, band alignment

PACS: 73.40.Lq, 73.20.At, 73.61.Ga, 73.90.+f

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0046](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0046)