

高压物理学报

不同转角石墨烯/MoS₂异质结电子结构与光学性质的第一性原理研究

周潇 宋述鹏 刘慧琪 卢泽

First Principles Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Graphene/MoS₂ Heterojunctions with Different Rotation Angles

ZHOU Xiao, SONG Shupeng, LIU Huiqi, LU Ze

引用本文:

周潇,宋述鹏,刘慧琪,等. 不同转角石墨烯/MoS₂异质结电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 高压物理学报, 2024, 38(5):052201. DOI: 10.11858/gwlb.20240752

ZHOU Xiao, SONG Shupeng, LIU Huiqi, et al. First Principles Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Graphene/MoS₂ Heterojunctions with Different Rotation Angles[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2024, 38(5):052201. DOI: 10.11858/gwlb.20240752

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gwlb.20240752>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[高压下G₂ZT晶体结构、电子结构和光学性质的第一性原理研究](#)

First-Principles Study on Structural, Electronic and Optical Properties of G₂ZT Crystal under High Pressure

高压物理学报. 2022, 36(4): 042202 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20220514>

[高压下新型MAX相M₂SeC \(M=Zr, Hf\) 的密度泛函理论研究](#)

Density Generalized Function Theory Study on New MAX Phase M₂SeC (M=Zr, Hf) under High Pressure

高压物理学报. 2023, 37(4): 041102 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20230644>

[高压下Y-Si-H体系晶体结构和超导性质的第一性原理研究](#)

Ab Initio Calculation Principles Study of Crystal Structure and Superconducting Properties of Y-Si-H System under High Pressure

高压物理学报. 2024, 38(2): 020106 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20230791>

[二维材料及其范德瓦尔斯异质结的高压响应研究进展](#)

Pressure Engineering in Two-Dimensional Materials and vdWs Heterostructures

高压物理学报. 2021, 35(3): 030101 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20210741>

[高压下Ir₂P晶体结构预测与物理性质](#)

Evolution of Crystal Structures and Electronic Properties for Ir₂P under High Pressure

高压物理学报. 2019, 33(1): 011103 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20180645>

[高压下碲基双钙钛矿Cs₂TeBr₆的结构及光学性质](#)

Structural and Optical Properties of Telluride Double Perovskite Cs₂TeBr₆ under High Pressure

高压物理学报. 2023, 37(5): 050103 <https://doi.org/10.11858/gwlb.20230708>

不同转角石墨烯/MoS₂异质结电子结构与光学性质的第一性原理研究

周 潸^{1,2}, 宋述鹏^{1,2}, 刘慧琪^{1,2}, 卢 泽^{1,2}

(1. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081;
2. 武汉科技大学材料学部, 湖北 武汉 430081)

摘要: 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了不同扭转角下石墨烯/MoS₂异质结的电子结构和光学特性。结果表明, 转角后的石墨烯/MoS₂异质结构仍具备作为单层材料时的部分特征。在费米能级附近, 石墨烯层保持了其特殊的线性色散能带结构, 狄拉克锥上的直接带隙 E_g 受到层间旋转调制的影响。异质结构中的 MoS₂ 层对层厚具有高度的敏感性, 随着厚度的增加, 其间接带隙持续增大。当转角为 10.9° 时, E_g 的最大值为 11.67 meV。差分电荷密度计算结果表明, 随着旋转角度的改变, MoS₂ 层中 Mo-S 间的电子转移引起了 Mo-S 键长的变化, 从而增大了 S-S 层间距。同时, 通过与 MoS₂ 结合形成异质结构, 石墨烯获得了较高的载流子浓度, 异质结界面间旋转使空穴掺杂载流子浓度提高至 $9.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 比未转角时提高约 6 倍。异质结构的光学性质计算结果表明: 当转角为 27.0° 时, 其吸收边发生红移, 并向低能区移动了 0.233 eV; 当转角为 10.9° 时, 其吸收边发生蓝移, 并向高能区移动 0.116 eV, 同时, 在可见光范围内, 异质结构损失函数下降了 0.007。研究结果可为设计新型具有转角特征石墨烯异质结构的光学纳米器件提供理论参考。

关键词: 石墨烯/MoS₂ 异质结; 光学性质; 电子结构; 扭转角; 载流子浓度

中图分类号: O469; O47

文献标志码: A

石墨烯自被发现以来, 因其自身的力学、电学和光学性质及特殊的线性狄拉克锥状能带结构引起了光电材料领域研究者们的极大兴趣^[1-2]。然而, 石墨烯的半填充导带以及零带隙极大地限制了其在半导体光学器件中的应用。石墨烯的狄拉克锥具有空间和时间反演对称性, 如果破坏其空间反演对称性, 就能将狄拉克锥打开且获得非零贝里曲率。将石墨烯通过直接堆垛或加以旋转与某些二维材料形成范德瓦尔斯异质结, 利用层间的界面耦合打破上下子晶格的对称性, 是打开狄拉克锥能隙^[3]的最简单的方法。Wang 等^[4]在石墨烯/BN 异质结构中因晶格失配形成的周期势所导致的第一和第二级狄拉克锥(SDCs)上, 分别观察到了高达 100 和 160 meV 的间隙。Zhou 等^[5]在碳化硅衬底上外延生长的石墨烯中观测到狄拉克点处打开了一个约 0.26 eV 的能隙, 并且提出了空间反演对称性破缺是由于石墨烯-衬底相互作用所致的设想。随后, Kim 等^[6]通过理论研究证实了 Zhou 等^[5]的观点, 并且发现能隙打开是由于形成了一个新的重构的原子结构, 且引入了一个新的重构周期势, 该周期势造成石墨烯的 A 和 B 子晶格所处能量不同, 破坏了子晶格的对称性, 从而导致了能隙打开。此外, 将二维材料与石墨烯结合构建成异质结时, 层间弱的范德瓦尔斯力不仅能够将各自的电子特性较好地保存, 而且可以产生许

* 收稿日期: 2024-03-13; 修回日期: 2024-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(50901053, 51771139)

作者简介: 周 潸(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下二维材料结构与性质研究.

E-mail: 2424796690@qq.com

通信作者: 宋述鹏(1979—), 男, 博士, 副教授, 主要从事高压下凝聚态物质结构与性质研究.

E-mail: spsong@wust.edu.cn

多新的光电特性,如场效应、高载流子浓度等^[7-10]。单层 MoS₂是具有空间反演对称性破缺的二维蜂巢状晶格结构,通过将单层 MoS₂与石墨烯进行堆垛,可以引入子晶格破缺,将狄拉克锥打开。Singh 等^[11]通过第一性原理计算,发现在 4/3 的石墨烯/MoS₂异质结中打开了 1.1 meV 的直接带隙。最近, Deng 等^[12]研究了不同旋转角度下 MoS₂/PtS₂异质结的电子结构和光学特性,发现在 30°旋转角度下异质结的光学波动范围是其他角度下的 6~12 倍,并且在 0~5% 的拉伸应变下,其吸收光谱具有较大的红移范围(约 350 nm)。

可见,以石墨烯为基的异质结界面间的旋转角度对于打开狄拉克锥间隙及其光学性能存在重要影响。目前,对石墨烯/MoS₂转角异质界面的研究鲜有报道^[13]。为此,本研究基于第一性原理计算结果,探讨不同界面旋转角度对石墨烯/MoS₂异质结的电子结构与光学性质的影响,为基于具有转角二维材料的新型光学纳米器件的设计提供思路。

1 计算方法

本研究中的理论计算均基于密度泛函理论(density functional theory, DFT),在 Materials Studio 中的量子力学模块——Castep^[14]中完成。采用超软赝势(ultrasoft pseudopotential)描述离子-电子相互作用,PBE(perdew burke ernzerhof)^[15] 和 GGA(generalized gradient approximation)^[16]作为交换关联泛函。所采用的 MoS₂ 单胞的晶格常数 $a = b = 3.185 \text{ \AA}$, 石墨烯单胞的晶格常数 $a = b = 2.46 \text{ \AA}$ ^[17]。计算过程中,引入 Grimme^[18]的 DFT-D2 方法进行色散校正。平面波基组的截断能选取为 400 eV。结构优化和性质计算时,以 Γ 为中心的二维布里渊区 K 点的采样间隔分别为 0.020 和 0.015 \AA^{-1} 。几何优化中,原子经过弛豫,其能量收敛精度小于 10^{-6} eV , 原子间的相互作用力收敛精度小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。在 Z 方向上设置 20 Å 的真空层,以避免该方向上相邻异质结之间的相互作用。

2 结构模型构建

图 1(a) 为石墨烯/MoS₂异质结的三维示意图,通过将孤立的单层 MoS₂置于孤立的单层石墨烯上,从而得到石墨烯/MoS₂异质结。如图 1(b) 所示,布里渊区路径为 $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ 。

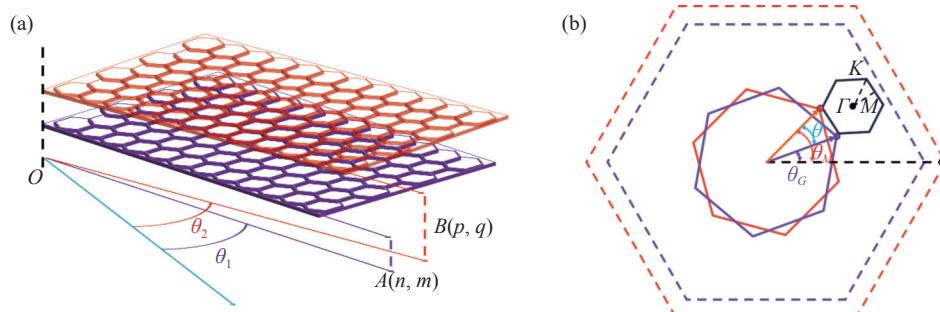


图 1 不同转角石墨烯/MoS₂异质结构示意图: (a) 石墨烯/MoS₂转角结构示意图, (b) 转角石墨烯/MoS₂异质结及原胞布里渊区示意图(紫色代表石墨烯,红色代表 MoS₂)

Fig. 1 Schematic diagrams of graphene/MoS₂ heterojunction structures with different twist angles: (a) graphene/MoS₂ twisted structure; (b) twisted graphene/MoS₂ heterojunction and Brillouin zone of its primitive cell
(where purple represents graphene and red represents MoS₂)

根据 Li 等^[19]的研究,单层石墨烯和单层 MoS₂存在基向量

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a_0, \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a_0 \quad (1)$$

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) b_0, \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) b_0 \quad (2)$$

式中: a_0 和 b_0 分别为单层石墨烯和单层 MoS₂ 的晶格常数,则单层石墨烯超胞结构中的基向量

$$\mathbf{T}_1 = [n, m] \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{T}_2 = [-m, n+m] \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

单层 MoS₂ 超胞结构中的基向量

$$\mathbf{t}_1 = [p, q] \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{t}_2 = [-q, p+q] \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中: n 、 m 、 p 和 q 为常数。

利用向量夹角公式, 石墨烯/MoS₂ 相对转角定义为

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{t}_1}{|\mathbf{T}_1||\mathbf{t}_1|} = \frac{2(pn+qm)+(pm+qn)}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}\sqrt{p^2+q^2+pq}} \quad (5)$$

超胞中原子数目 $N=2(n^2+m^2+nm)+3(p^2+q^2+pq)$, 晶格长度为 $a_0\sqrt{n^2+m^2+nm}$, 失配度 $\sigma=(a_{\text{Mo}}-a_{\text{G}})/a_{\text{G}}$, 其中 a_{Mo} 为单层 MoS₂ 的晶格常数, a_{G} 为单层石墨烯的晶格常数。本研究根据上述石墨烯/MoS₂ 相对转角的定义, 构建了 6 种不同石墨烯/MoS₂ 异质结的转角结构, 计算了这些转角结构的电子结构与光学性质。图 2 给出了 6 种转角石墨烯/MoS₂ 异质结构, 表 1 列出了这 6 种异质结的结合能(E_b)、层间距(D)和失配度 σ 。从表 1 可以看出, 失配度均小于 5%, 满足计算要求。

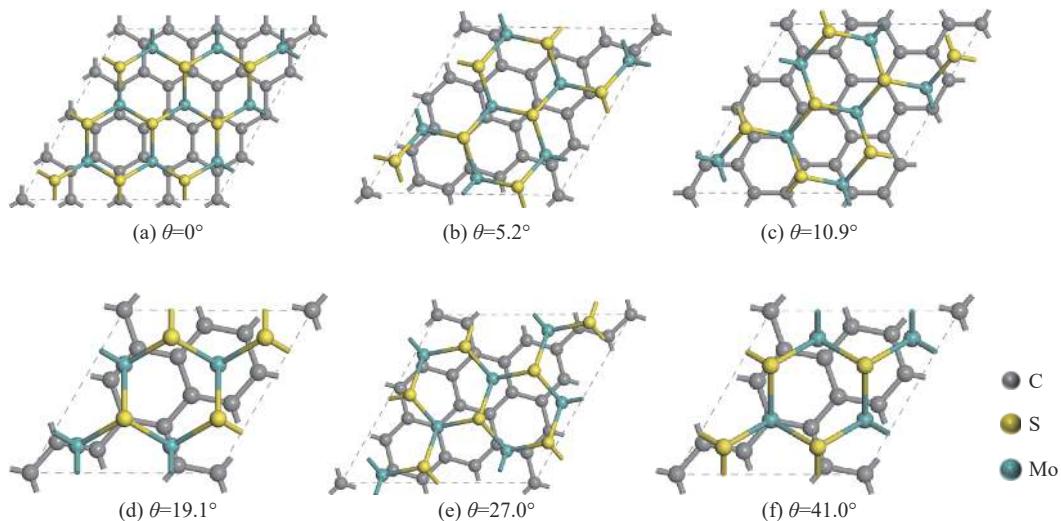


图 2 6 种转角石墨烯/MoS₂ 异质结构
Fig. 2 Six graphene/MoS₂ heterogeneous structures with different twist angles

表 1 6 种转角石墨烯/MoS₂ 异质结的结构参数
Table 1 Structural parameters of six graphene/MoS₂ heterojunctions

$\theta/(\text{°})$	E_b/meV	$D/\text{\AA}$	$\sigma/\%$	$\theta/(\text{°})$	E_b/meV	$D/\text{\AA}$	$\sigma/\%$
0	-37.2	3.173	2.90	19.1	-38.6	3.482	2.14
5.2	-36.6	3.224	4.98	27.0	-36.1	3.218	4.98
10.9	-38.8	3.468	1.13	41.0	-36.8	3.250	2.14

为了确定石墨烯与 MoS₂ 之间的层间作用类型, 基于转角为 19.1° 匹配结构的异质结模型, 测试了异质结在不同层间距 D 下的结合能 E_b

$$E_b = (E_{\text{G/M}} - E_{\text{G}} - E_{\text{M}})/N_c \quad (6)$$

式中: $E_{\text{G/M}}$ 、 E_{G} 、 E_{M} 分别为石墨烯/MoS₂ 异质结、孤立的单层石墨烯、孤立的单层 MoS₂ 的总能量, N_c 为每个模型中石墨烯的原子数目。

图3给出了界面结合能 E_b 与层间距 D 的关系曲线, 图中 t 为单层MoS₂的厚度。从图3可以看出, 最稳定的层间距为3.3 Å, 与实验得到的石墨烯/MoS₂异质界面之间最稳定的层间距为(3.4±0.1) Å基本一致^[20]。层间距 D 为2.3~3.3 Å时, 结合能 E_b 随层间距的增大而显著减小, 并且由正值转变为负值, 结构趋于稳定。此时层间相互作用主要表现为斥力, 随层间距增大, 斥力逐渐减小, 结构趋于稳定; 层间距 D 为3.3~4.1 Å时, 结合能缓慢增加, 结构稳定性降低。此时层间相互作用主要表现为引力, 随着层间距增大, 引力减弱, 结构稳定性降低。因此, 对于6种转角结构, 初始层间距 D_0 均设为3.3 Å。

石墨烯/MoS₂的界面相互作用力为典型的范德瓦尔斯力。石墨烯/MoS₂异质结的稳定性也可通过不同转角下的界面结合能 E_b 确定, 充分弛豫后, 得到了相应的结合能 E_b 和层间距 D 。未转角时石墨烯/MoS₂的结合能 E_b 为37.2 meV, 如表1所示, 6种转角异质结构的结合能均为负。相对于其他结构, 转角为10.9°时失配度较小, 结合能最低, 结构更稳定。由于层与层之间原子匹配的位置发生改变, 导致层间距随异质结界面间的旋转明显增加, 从3.17 Å增大到约3.48 Å, 从而改变了双层之间的范德华尔斯力相互作用以及体系的电子结构。

3 结果与讨论

3.1 能带结构

界面间的转角能够调节异质结的电子结构^[21], 图4给出了不同转角下的能带结构。得益于弱范德瓦尔斯力, 石墨烯的电子结构基本保持不变, 能够观察到清晰的狄拉克锥, 而MoS₂的电子结构由直接带隙转变为间接带隙。在不同的扭转角度下, 石墨烯中狄拉克锥与MoS₂导带底的相对排列有明显的

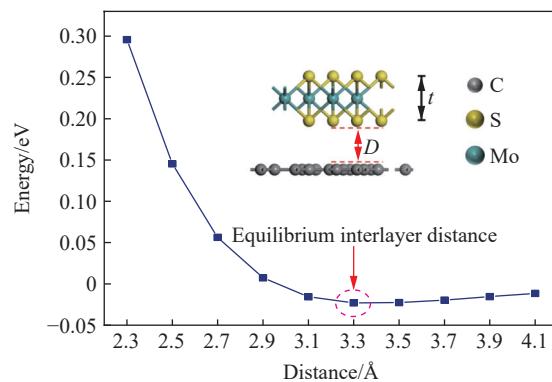


图3 界面结合能 E_b 与层间距 D 的关系曲线

Fig. 3 Interfacial binding energy E_b as a function of the layer spacing D

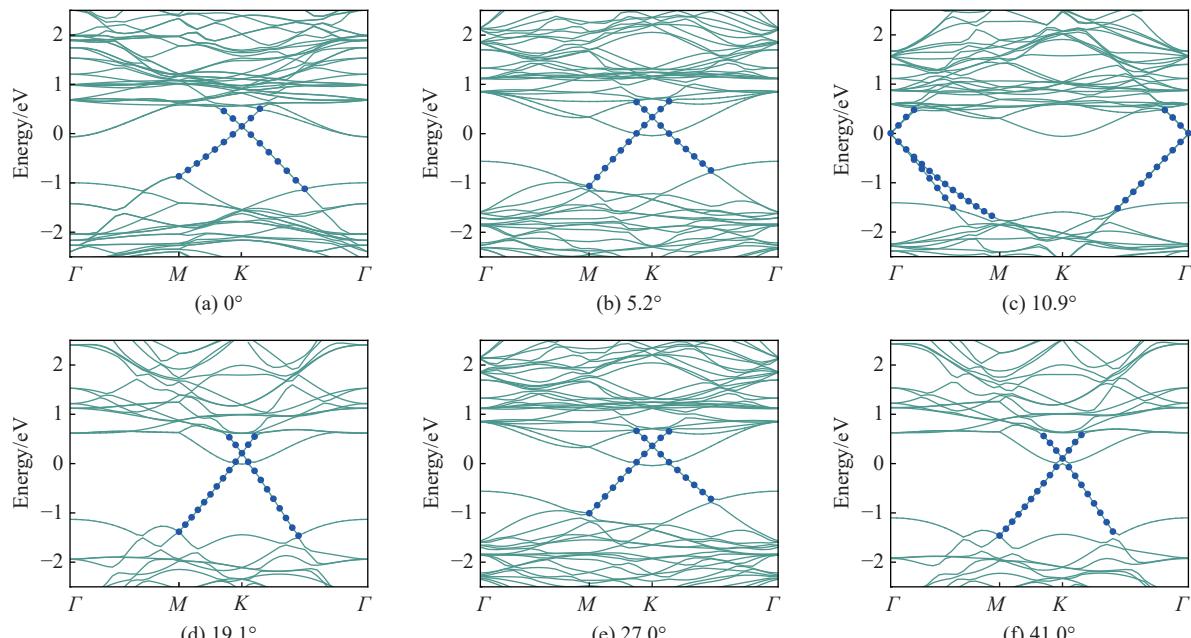


图4 不同转角石墨烯/MoS₂异质结结构的能带结构与态密度

Fig. 4 Band structures and density of states of graphene/MoS₂ heterojunction structures with different twist angles

变化。当界面间的旋转角度为0°和10.9°时,狄拉克锥远离MoS₂导带底;而当旋转角度为5.2°、19.1°、27.0°和41.0°时,狄拉克锥靠近MoS₂导带底,分别位于费米能级上方0.331、0.210、0.355和0.098 eV处。

值得注意的是,由于晶格对称性遭到破坏,石墨烯打开了一个小的带隙。图5(a)显示了不同角度下狄拉克点处带隙的变化,未旋转时带隙为2.37 meV,与考虑SOC(spin-orbit coupling)效应后所得结果^[11]基本相当。当扭转角为10.9°时,狄拉克锥转移至 Γ 点,带隙最大,相比未旋转时提高了9.3 meV,此时 E_g 的最大值为11.67 meV。而转角继续增大至19.1°时,狄拉克锥转移至K点,最小带隙为1.28 meV。

异质结构中,石墨烯与MoS₂的相对取向会影响MoS₂的带隙,这可以归因于单层MoS₂带隙对层厚度的高度敏感性,石墨烯与MoS₂之间的相对取向变化伴随着界面电子转移,影响了Mo—S键长,从而影响了能带结构^[22]。图5(b)给出了不同扭转角下MoS₂层厚 t 与其间接带隙的关系曲线,可以看出,在异质结中,MoS₂的电子结构保留了单层结构时的部分特点,随着厚度 t 的增加,间接带隙呈线性递增。

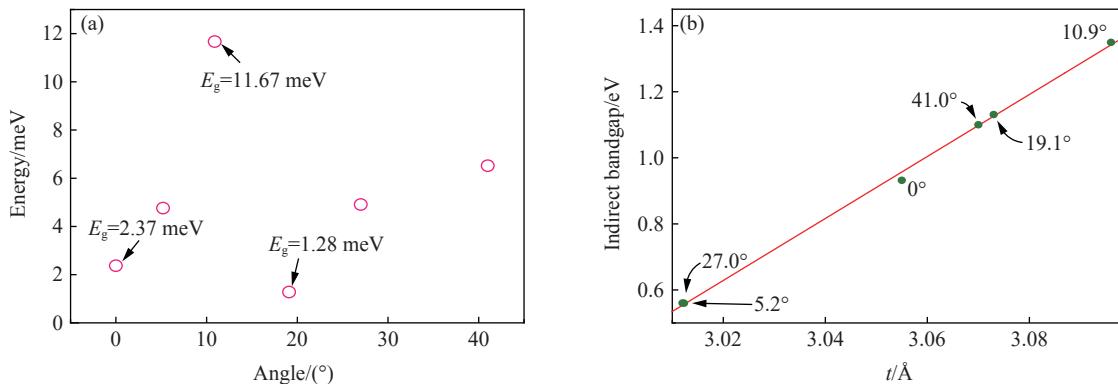


图5 (a) 不同角度下狄拉克点处直接带隙的变化,(b) 不同MoS₂厚度和转角下石墨烯/MoS₂异质结结构的带隙

Fig. 5 (a) Direct bandgaps at Dirac point for different twist angles; (b) bandgaps for graphene/MoS₂ heterojunction structures with different twist angles and thicknesses of MoS₂ layer

转角为0°时,与单层石墨烯相比,石墨烯/MoS₂异质结能带结构中狄拉克点的位置发生变化,向费米能级上方移动,导致石墨烯导带存在未填充的能级。因此,形成了p型体系,且具有较小的带隙。由于石墨烯中狄拉克点的位置高于MoS₂导带底,两者间存在电势差。因此,当石墨烯与MoS₂形成异质结时,处于较高位置的石墨烯中的电子将流入MoS₂,即MoS₂表面聚集负电荷,石墨烯表面聚集正电荷。随着界面旋转角度的改变,石墨烯中狄拉克点与MoS₂导带底的相对位置发生了变化。其中,转角为27.0°时,狄拉克点的位置远远高于MoS₂的导带底,意味着更明显的电荷转移以及更强的电负性差异。

3.2 差分电荷密度

研究光电性质时,异质结的界面状态至关重要,因此,需要分析异质结界面处电荷的转移及其分布状态。图6给出了优化后6种转角异质结的差分电荷密度,上侧为俯视图,下侧为侧视图,其中紫色和绿色分布区域分别表示负电荷聚集引起的电子增加以及电子减少引起的正电荷聚集。由于层间的结合作用导致界面内的电荷重新分布,电子-空穴对有明显的分离,石墨烯层电荷耗尽,界面处的硫原子层发生电荷积累,电子从石墨烯转移至单层MoS₂。界面间的电荷会随着转角重新分布,其中转角为27.0°时石墨烯的损耗电荷较高。可以发现,在不同的旋转角度中,MoS₂层中Mo-S之间的电子转移发生了变化,这种变化引起了Mo-S键长的变化^[22]:当旋转角度为5.2°和27.0°时,异质结构Mo-S之间的电子转移最明显。对于Mo-S键长,当旋转角度为0°时,MoS₂层中Mo-S平均键长为2.32 Å;而当旋转角度为5.2°与27.0°时,Mo-S平均键长分别为2.46和2.456 Å;当转角为10.9°时,Mo-S平均键长最小,为2.42 Å。因此,Mo-S之间的电子转移使Mo-S键长发生变化,从而导致S-S层间距发生改变。

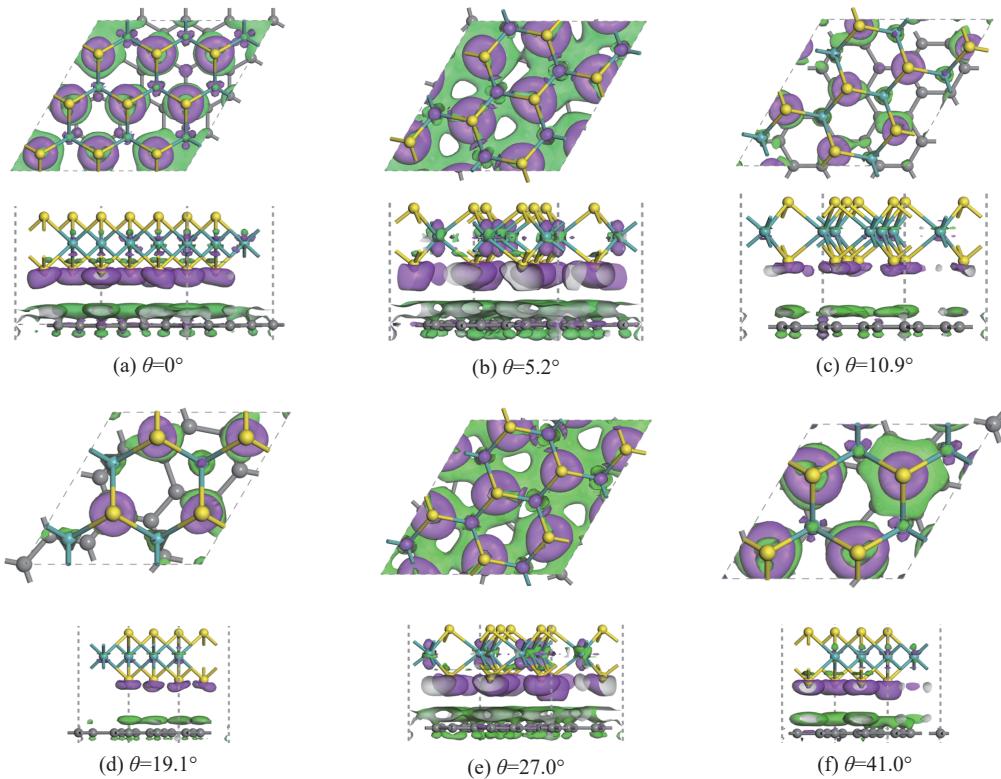


图6 不同转角下石墨烯/MoS₂异质结结构的差分电荷密度(紫色代表电荷增加区域,绿色代表电荷减少区域,等值面 $\rho=0.002$)

Fig. 6 Difference charge density of graphene/MoS₂ heterojunction structures with different twist angles (Purple represents the area of increased charge, while green represents the area of decreased charge, the iso-surface $\rho=0.002$)

如图7所示,结合能带结构与差分电荷密度,可以发现,异质结构中狄拉克锥位置除了在外加电场下可调以外,也受界面间旋转的影响。由于电子的转移使两者间产生电负性差异,导致界面处发生自发极化,使狄拉克锥向费米能级以上移动,因此,石墨烯/MoS₂为明显的空穴掺杂(h-doping)。基于石墨烯狄拉克锥周围的线性色散,石墨烯中空穴掺杂浓度N_h可以通过下式得到^[7]

$$N_h = \frac{1}{\pi(\hbar v_F)^2} |E_F - E_D|^2 \quad (7)$$

式中: E_F 和 E_D 分别为费米能级和狄拉克锥位置的能量,石墨烯中狄拉克点的费米速度 $v_F \approx 10^6$ m/s, \hbar 为普朗克常数除以 2π (1.055×10^{-34} J·s)。转角为27.0°时,空穴载流子密度进一步提高,约为 9.2×10^{12} cm⁻²,远高于室温下石墨烯的载流子浓度(6×10^{10} cm⁻²)^[23]。因此,在由石墨烯与其他二维材料堆叠形成的异质结中,亦可利用界面间的转角有效调节石墨烯中的空穴掺杂。

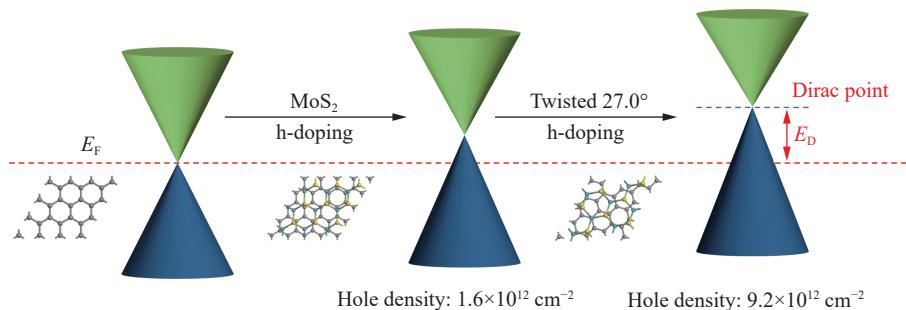


图7 石墨烯/MoS₂异质结构中石墨烯空穴载流子密度模型

Fig. 7 Models of hole carrier density of graphene in graphene/MoS₂ heterojunction structures with different twist angles

3.3 光学性质

石墨烯作为一种具有独特物性的二维材料,具有零能隙的特点。这意味着石墨烯在常温下不能禁止电荷传导,限制了石墨烯在电子学和光电子学等领域的应用。随着石墨烯/MoS₂异质结界面旋转角度的变化,石墨烯中狄拉克锥打开的直接带隙在1.28~11.67 meV之间变化。因此,研究界面间旋转角度的变化对石墨烯/MoS₂光学性质的影响很有必要。

光吸收曲线可以直观地反映异质结构在红外光区、可见光区和紫外光区的响应情况。吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以表示为^[24]

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{2 \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - 2\varepsilon_1(\omega)} \quad (8)$$

损失函数 $L(\omega)$ 表示为

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (9)$$

式中: $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电函数虚部。虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 由下式给出

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{ij} \int < i | M | j >^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (10)$$

式中: M 为跃迁矩阵元(电子跃迁过程中的激发或退激发的强度), e 为电子电荷, i 和 j 为跃迁初态和终态, f_i 为第*i*态费米分布函数, E_i 为第*i*态电子能量, k 为波矢, ω 为频率。在可见光范围内,石墨烯/MoS₂异质结的吸收光谱主要受介电常数虚部的影响。实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以由虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 利用Kramers-Kronig得到

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (11)$$

式中: P 为积分主值。

根据Yang等^[25-26]的研究,在此过程中考虑真空层厚度变化对介电常数虚部的影响,以得到异质结构的本征光学性质。**图8**给出了考虑真空层影响后的光学性质,图8(a)为不同转角下石墨烯/MoS₂异质结的吸收光谱随能量变化。在可见光区和紫外光区均出现吸收峰,表明对可见光(1.59~3.26 eV)和紫外光(3.26~5 eV)都有很高的响应强度,其中27.0°异质结在远紫外光区(4.56~5 eV)的光吸收最高;可见光区域内,所有转角的石墨烯/MoS₂异质结相对于未转角异质结的吸收峰值均略有下降。在27.0°的旋转角度下,石墨烯/MoS₂的吸收边发生了明显的红移,向低能区移动了大约0.233 eV;而在10.9°的旋转角度下,石墨烯/MoS₂的吸收边发生了较小的蓝移,向高能区移动了大约0.116 eV。旋转角

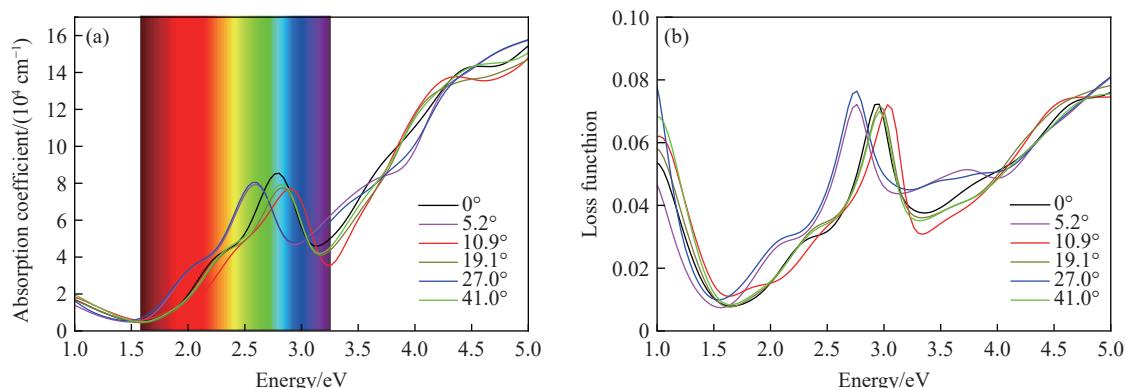


图8 不同转角石墨烯/MoS₂异质结结构的吸收谱及损失函数

Fig. 8 Absorption coefficient and loss function of graphene/MoS₂ heterojunction structures with different twist angles

度为5.2°的异质结的吸收边向低能区移动,发生略微红移;旋转角度为19.1°与41.0°的异质结的吸收边向高能区移动,发生略微蓝移。在红外光区(1~1.59 eV),相比于未转角结构,扭转结构的光学响应均有提升。

不同转角石墨烯/MoS₂异质结的能量损失函数如图8(b)所示。对于未转角结构,在不可见光区,随着能量的增加,能量损失持续减少;进入可见光区后,在光子能量为1.641 eV时,能量损失最低为0.007 6,随后在2.958 eV出现高达0.072 3的能量损失峰;在紫外光区内,随着能量的增加,能量损失也在持续增加。对于其他转角结构,着重讨论在可见光区域内的能量损失情况。在吸收光谱中,转角的施加使异质结在可见光中的吸收强度略微下降;而通过损失函数可知,在紫光区内,旋转角度为10.9°、19.1°和41.0°的异质结构的能量损失函数均降低,特别地,当旋转角度为10.9°、光子能量为3.303 eV时,能量损失最低为0.031,与未转角时相比下降了0.007。这说明通过界面间转角能够有效地调控体系的能量损失。因此,石墨烯/MoS₂异质结结构在界面旋转角度调制下所表现出的能带结构变化、光谱响应范围以及能量损失函数的改变,使其在半导体光学器件中具有潜在的应用价值。

4 结 论

基于第一性原理计算,对不同扭转角下石墨烯/MoS₂异质结构的电子结构和光学特性进行了研究,得到以下主要结论。

(1) 随着厚度增加,MoS₂的间接带隙持续增大。石墨烯在费米能级附近依旧保持其特殊的线性色散能带结构,并且在旋转角度为10.9°时,狄拉克锥的最大直接带隙为11.67 meV。

(2) 异质结构中石墨烯层具有更高的载流子密度,其界面间的旋转可作为调节石墨烯层掺杂载流子密度的有效措施。转角为27.0°时,石墨烯层空穴掺杂的载流子密度最高,空穴掺杂载流子浓度相比未转角时提高了6倍,约为9.2×10¹² cm⁻²。

(3) 异质结构的光学性质可以通过界面间旋转进行有效调制。转角为27.0°时,吸收边向低能区移动0.233 eV;转角为10.9°时,吸收边向高能区移动0.116 eV。可见光范围内,转角为10.9°时,能够有效地控制体系的能量损失,损失函数下降0.007。

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] NETO A H C, GUINEA F, PERES N M R, et al. The electronic properties of graphene [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109–162.
- [3] 高琦璇, 钟浩源, 周树云. 二维材料的新奇物理及异质结的能带调控 [J]. 物理, 2022, 51(5): 310–318.
- [4] GAO Q X, ZHONG H Y, ZHOU S Y. Novel physics of two-dimensional materials and band structure engineering in van der Waals heterostructures [J]. Physics, 2022, 51(5): 310–318.
- [5] WANG E Y, LU X B, DING S J, et al. Gaps induced by inversion symmetry breaking and second-generation Dirac cones in graphene/hexagonal boron nitride [J]. *Nature Physics*, 2016, 12(12): 1111–1115.
- [6] ZHOU S Y, GWEON G H, FEDOROV A V, et al. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(10): 770–775.
- [7] KIM S, IHM J, CHOI H J, et al. Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(17): 176802.
- [8] DENG S, LI L J, REES P. Graphene/MoXY heterostructures adjusted by interlayer distance, external electric field, and strain for tunable devices [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(6): 3977–3988.
- [9] CHEN H, ZHAO J F, HUANG J D, et al. Computational understanding of the structural and electronic properties of the GeS-graphene contact [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(14): 7447–7453.

- [9] PHUC H V, HIEU N N, HOI B D, et al. Interlayer coupling and electric field tunable electronic properties and Schottky barrier in a graphene/bilayer-GaSe van der Waals heterostructure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(26): 17899–17908.
- [10] LI L, ZHANG L T, LAN Y, et al. Cooperative effect of strain and electric field on Schottky barriers in van der Waals heterostructure of graphene and hydrogenated phosphorus carbide [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2023, 148(19): 115665.
- [11] SINGH S, ESPEJO C, ROMERO A H. Structural, electronic, vibrational, and elastic properties of graphene/MoS₂ bilayer heterostructures [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(15): 155309.
- [12] DENG S, ZHANG Y, LI L J. Study on electronic and optical properties of the twisted and strained MoS₂/PtS₂ heterogeneous interface [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 308–316.
- [13] QIU B, ZHAO X W, HU G C, et al. Optical properties of graphene/MoS₂ heterostructure: first principles calculations [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(11): 962–971.
- [14] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [15] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [16] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [17] NAIMER T, ZOLLNER K, GMITRA M, et al. Twist-angle dependent proximity induced spin-orbit coupling in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures [J]. *Physical Review B*, 2021, 104(19): 195156.
- [18] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [19] LI L Y, ZHAO M W. Structures, energetics, and electronic properties of multifarious stacking patterns for high-buckled and low-buckled silicene on the MoS₂ substrate [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(33): 19129–19138.
- [20] PIERUCCI D, HENCK H, AVILA J, et al. Band alignment and minigaps in monolayer MoS₂-graphene van der Waals heterostructures [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4054–4061.
- [21] LI Y T, XIAO H P, ZHOU P, et al. Electronic structures of twist-stacked 1T-TaS₂ bilayers [J]. *Physics Letters A*, 2019, 383(19): 2302–2308.
- [22] EBNONNASIR A, NARAYANAN B, KODAMBAKA S, et al. Tunable MoS₂ bandgap in MoS₂-graphene heterostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(3): 031603.
- [23] RISTEIN J, MAMMADOV S, SEYLLER T. Origin of doping in quasi-free-standing graphene on silicon carbide [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(24): 246104.
- [24] SAHA S, SINHA T P, MOOKERJEE A. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃ [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(13): 8828–8834.
- [25] YANG G, GAO S P. A method to restore the intrinsic dielectric functions of 2D materials in periodic calculations [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(40): 17057–17067.
- [26] YANG G, FAN J C, GAO S P. Momentum and thickness dependent excitonic and plasmonic properties of 2D h-BN and MoS₂ restored from supercell calculations [J]. *Nanoscale Advances*, 2023, 5(24): 6990–6998.

First Principles Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Graphene/MoS₂ Heterojunctions with Different Rotation Angles

ZHOU Xiao^{1,2}, SONG Shupeng^{1,2}, LIU Huiqi^{1,2}, LU Ze^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology,

Wuhan 430081, Hubei, China;

2. Faculty of Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: Based on the density functional theory (DFT), first-principles calculations were performed to investigate the electronic structures and optical properties of graphene/MoS₂ heterostructures at several different twist angles. The results indicate that the twisted graphene/MoS₂ heterostructures still preserve some characteristics inherent in monolayer structure. Near the Fermi level, the characteristic linear dispersion band structure of graphene layer is retained, and the direct bandgap (E_g) at the Dirac cone is influenced by interlayer rotation modulation. The bandgap of MoS₂ layer exhibits a high sensitivity to layer thickness that the indirect bandgap continuously increases with the increase thickness. At a twist angle of 10.9°, the maximum value of E_g reaches 11.67 meV. The calculated differential charge density result indicates that with the interlayer rotations the Mo—S bond length is changed by the electron transfer between Mo and S atoms, resulting in an increasing of S-S interlayer distance. Simultaneously, the carrier concentration of graphene is increased when it forms a heterostructure with MoS₂. The rotation at the heterojunction interface increases the hole-doped carrier concentration to $9.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, approximately six times higher than that without twist angle. The results of the optical property calculations for the heterostructures indicate that at a twist angle of 27.0°, its absorption edge undergoes a redshift to the lower energy by 0.233 eV. At a twist angle of 10.9°, the absorption edge undergoes a blue shift, moving towards the higher energy by 0.116 eV. Within the visible light range, the loss function of graphene/MoS₂ heterostructure decreases by 0.007. This study can provide a theoretical basis for the design of new rotation graphene heterostructures optical nanodevices.

Keywords: graphene/MoS₂ heterostructure; optical properties; electronic structure; twist angle; carrier concentration