

基于WS₂/AlN异质双层的第一性原理研究

许丽华

上海理工大学理学院, 上海

收稿日期: 2024年11月21日; 录用日期: 2024年12月27日; 发布日期: 2025年1月9日

摘要

基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了WS₂/AlN异质双层的电子结构和能带性质。在本文所考虑的六种WS₂/AlN异质双层体系中, A₁堆叠构型(W原子排列在N原子上, S原子排列在Al原子上)是最稳定的结构。所有WS₂/AlN异质双层体系都具有II型能带结构, 其本征带隙值范围为1.45~1.82 eV, 可以有效地分离光和电子-空穴对。从我们的研究结果来看, 可以通过不同的堆叠方式来调节电子性质和带隙宽度, 同时还能保证II型能带对准。对结合能和层间距的计算也揭示了稳定性与不同堆叠方式之间的关系。这种控制表明了WS₂/AlN异质结构在未来原子尺度的电子器件中的应用潜能。

关键词

异质双层, 密度泛函理论, 电子性质, 能带结构

First-Principles Study Based on WS₂/AlN Hetero-Bilayers

Lihua Xu

School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Nov. 21st, 2024; accepted: Dec. 27th, 2024; published: Jan. 9th, 2025

Abstract

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) have been employed to investigate the electronic structure and band properties of WS₂/AlN heterobilayers. Among the six WS₂/AlN heterobilayers configurations considered in this study, the A₁ stacking configuration (where W atoms are aligned above N atoms and S atoms are aligned above Al atoms) is identified as the most stable structure. All WS₂/AlN heterobilayer systems exhibit type-II band alignment, with intrinsic band gap values ranging from 1.45 eV to 1.82 eV, enabling efficient separation of photons and electron-hole pairs. According to our findings, electronic properties and band gap widths can

be tuned through different stacking configurations while maintaining type-II band alignment. Calculations of binding energy and interlayer spacing also reveal the relationship between stability and various stacking patterns. This degree of control indicates the potential application of WS₂/AlN heterobilayers in future atomic-scale electronic devices.

Keywords

Heterobilayer, DFT, Electronic Properties, Band Structure

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从石墨烯[1][2]被发现以来,由于石墨烯的独特性质,科学家们多年来一直对其二维蜂窝状碳原子网络感兴趣。不仅揭示了二维石墨烯的基本性质,而且其氢化结构的电子性质和磁性也被证明。在大家对石墨烯基材料的研究兴趣迅速增长的同时,研究人员也开始关注其他具有稳定蜂窝状结构的 2D 材料。例如氮化碳化合物[3][4]、C₃N [5][6]和 g-C₃N₄-[7][8]家族,这些半导体材料具有高稳定性、无毒性 and 宽表面积等特点。这些材料被广泛应用在大量正在设想的设备中。由于 2D 材料单层扁平的性质,在制造柔性和超薄设备方面展现出了独特的潜力,人们希望通过这种方式降低生产成本并提升设备性能。由于金属、半导体和绝缘单层(ML)的可用性,以及利用范德华力以任意顺序和方向堆叠这些单层的可能性,分层异质结构为设计 2D 材料的电子和光学特性提供了一个独特的方式。因此,与 3D 材料相比,2D 材料在构建异质结构时基本上不受典型的外延晶格匹配要求的限制。在众多的 2D 材料中,有两种新兴的 2D 材料,[9][10]和 III 组氮化物[11],由于这两种材料具有比较大的带隙和有趣的激发特性而特别有吸引力,有望在光电子应用,如超薄和柔性光伏或光催化电池和发光二极管(LED [12])使用。

通过密度泛函理论([13])和精炼激发态方法(即 GW 和 BSE),可以完成直接带隙到间接带隙到相互转化,这使得二维 TMD 的结构、电子和光学特性在理论层面的研究更广泛了。近年来,越来越多的关于用 DFT 方法研究二维氮化物的文章出现[14][15],文献中也存在一些基于 GW 和 BSE 方法的预测,出现了一些关于它们与其他 2D 材料结合的研究。然而,人们对 2D TMD 结合氮化物的关注却比较少。特别是在两个方面:一是是否存在 I 型或 II 型带对齐,二是在氮化物基板的存在下,孤立的 TMD 的电子和光学特性如何变化。在能带对齐方式上,I 型带对齐可能是高效光发射相关的强结合激子是否良好的先决条件,但 II 型能带对齐有利于长寿命层间激子的形成,并更容易提高电荷转移的速度。这不仅有助于新型激子物理学研究,如量子玻色气体,而且对创新光电子器件的设计也很有帮助。

最后,2D 材料除了上述的优点之外,还有着透光性能好,比表面积大,柔韧性强等一系列非常优异的性质。近几年来,单层 WS₂ 和 AlN 凭借高电子迁移率和适中的天然带隙[16][17],在 2D 材料中占据了一席之地。但是要想把这两种材料更好的,更稳定的应用与光电器件的制作,我们必须对他们进行一定的改造。我们将以单层 WS₂ 和单层 AlN 为基础,堆叠单层材料构成 WS₂/AlN 异质结构。我们详细介绍了本工作中的主体材料 WS₂/AlN 异质结构,通过不同的堆叠方式研究其晶体结构和电子性质。

2. 计算方法

VASP 是密度泛函计算中最常用的方法之一,通过分析电子波函数在原子附近的分布,或者将电荷

密度分解为不同的原子轨道贡献, 来提供关于局部电子结构的信息。在本文中, 所有计算都是基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法, DFT 是一种非常成功的方法来计算 Born-Oppenheimer 和单粒子近似中凝聚态物质的基态电子特性, 我们将会参考 DFT 在周期性系统中的应用, 这种情况下可以使用布洛赫定理。这些体系也可以用来描述人工性质的周期性原子结构, 非周期性的材料也能用这种方式描述, 比如有表面的有限板, 二维材料或分子。

在计算过程中, 我们采用具有广义梯度近似(GGA)的 PBE 函数求解电子交换相关信息。然而, 用 DFT 计算的 GGA 不能很好地描述由波动电荷分布之间的动态关联引起的范德华相互作用。为了更好地描述异质结构中的 vdW 效应, 在文章中我们采用 DFT-D₃ 方法来进行矫正, 这种方法将色散系数与 Hartree-Fock 系数相结合, 能更准确地描述非共价分子内和分子间的相互作用。为了确保层间相互作用足够小, 在相邻的两层异质分子层之间设置了一个“z”方向的真空层, 真空层为 30 Å。用一个 1×1×1 的超级单体模拟了原始的二维 WS₂/AlN 异质层, 其中包含 1 个 W 原子、2 个 S 原子、1 个 Al 原子、一个 N 原子。平面波截止能量设为 550 eV。在计算异质双层材料时, 对于布里渊区域, 采用 21×21×1 Monkhorst-Pack 网格进行结构优化和能带结构计算。自洽计算的收敛准则是两次计算之间的能量变化达到 10⁻⁵ eV, 当每个原子上的力小于 0.01 eV/Å 时停止弛豫。

3. 结果和讨论

3.1. 单层 WS₂ 和 AlN 的结构和电子性质

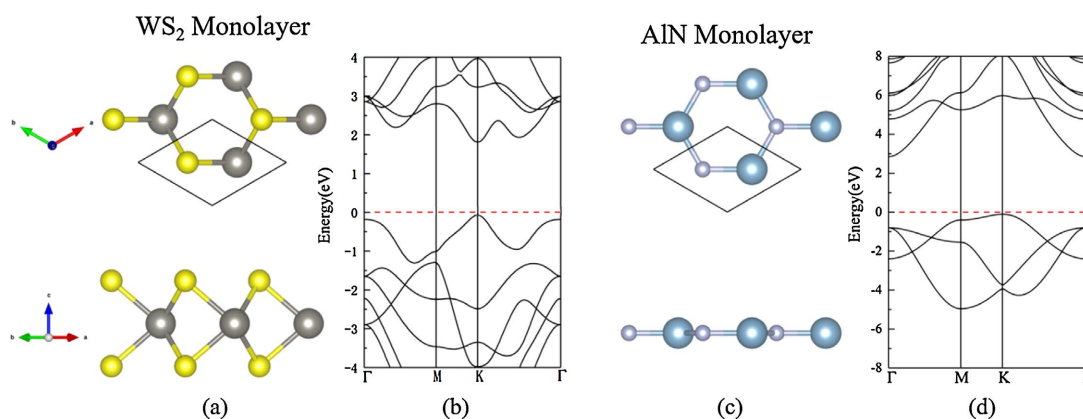


Figure 1. (a) Atomic structure diagram of WS₂; (b) Energy band structure diagram of WS₂; (c) Atomic structure diagram of monolayer AlN; (d) Energy band structure diagram of monolayer AlN

图 1. (a) WS₂ 的原子结构图; (b) 单层 WS₂ 的能带结构图; (c) 单层 AlN 的原子结构图; (d) AlN 的能带结构图

二维 WS₂ 和 AlN 单层都具有稳定的蜂窝结构, 如图 1 (a)和(c)所示。为了建立合适的异质双层系统, 我们首先计算了原始结构各自的电子性质。优化后的 WS₂ 的晶格常数 a 为 3.16 Å。基于平面波赝势法, 优化得到的 S-W 键长和最接近的 S-S 距离(层厚)分别为 2.41 Å 和 3.15 Å, 计算出 WS₂ 单层的 S-W-S 键角为 81.4°。这些结构参数与先前的研究实验结果一致[18]。对于 AlN 单层, 经过弛豫后, 计算得到单层 AlN 的晶格常数 a 为 3.11 Å, 优化后的单层 AlN Al-N 键长为 1.79 Å。如能带结构图 1 (b), (d)所示, 单层 WS₂ 和 AlN 均是半导体, 但 WS₂ 是直接带隙半导体, 其导带最低点和价带最高点均位于高对称 K 点处, 带隙宽度为 1.88 Å, 单层 AlN 是间接带隙半导体, 导带最低处位于 Γ 点而价带最高处在 K 点位置, 带隙宽度则为 2.95 Å。

3.2. WS₂/AlN 异质双层的原子结构

由于单层 WS₂ 和 AlN 之间的晶格适配系数仅为 1.5%, 因此我们将引入一个包含单个 WS₂ 层和单个

AlN 层的 $1 \times 1 \times 1$ 的双层异质体系 WS_2/AlN 有许多种不同的排列组合。考虑到两个单层的原子位置和空穴位置, 我们罗列出六种可能的堆叠方式, 如图 2 所示, 分别用 A_1/A_2 、 B_1/B_2 、 C_1/C_2 表示。其中 A_1/A_2 构型中, 上层的 $\text{S}(\text{W})$ 原子正对着下层的 $\text{Al}(\text{N})$ 原子。对于 B_1/B_2 构型, 先固定 WS_2 单层, 将下层的 Al 原子正对着上层 WS_2 的六角元环中心, 同时 N 原子跟上层的 S 原子对齐, B_2 则是在 B_1 的基础上, 将 AlN 层绕着六角圆环中心, 顺时针或逆时针旋转 60° ; C_1/C_2 则是通过固定 WS_2 层, 将下层的 N 原子正对 WS_2 六角中心, 同时 Al 原子正对 S 原子, C_2 在 C_1 基础上, 顺(逆)时针旋转下层。为了定量表示各种异质结构的稳定性, 给出结合能的定义为:

Table 1. Lattice constants (a), layer spacing (h), bond lengths ($d_{\text{Ge-C}}$, $d_{\text{W-S}}$), and binding energies (E_b) of the $1 \times 1 \times 1$ WS_2/AlN hetero-bilayer

表 1. $1 \times 1 \times 1$ 的 WS_2/AlN 异质双层的晶格常数(a)、层间距(h)、键长($d_{\text{Al-N}}$, $d_{\text{W-S}}$)以及结合能(E_b)

Stacking model	$a = b$ (Å)	$d_{\text{Al-N}}$ (Å)	$d_{\text{W-S}}$ (Å)	h (Å)	E_b (eV)
A_1	3.146	1.817	2.408	2.886	-0.274
A_2	3.141	1.814	2.407	3.504	-0.160
B_1	3.141	1.813	2.407	3.506	-0.159
B_2	3.148	1.818	2.405	2.888	-0.272
C_1	3.143	1.815	2.408	3.198	-0.217
C_2	3.145	1.816	2.407	3.180	-0.214

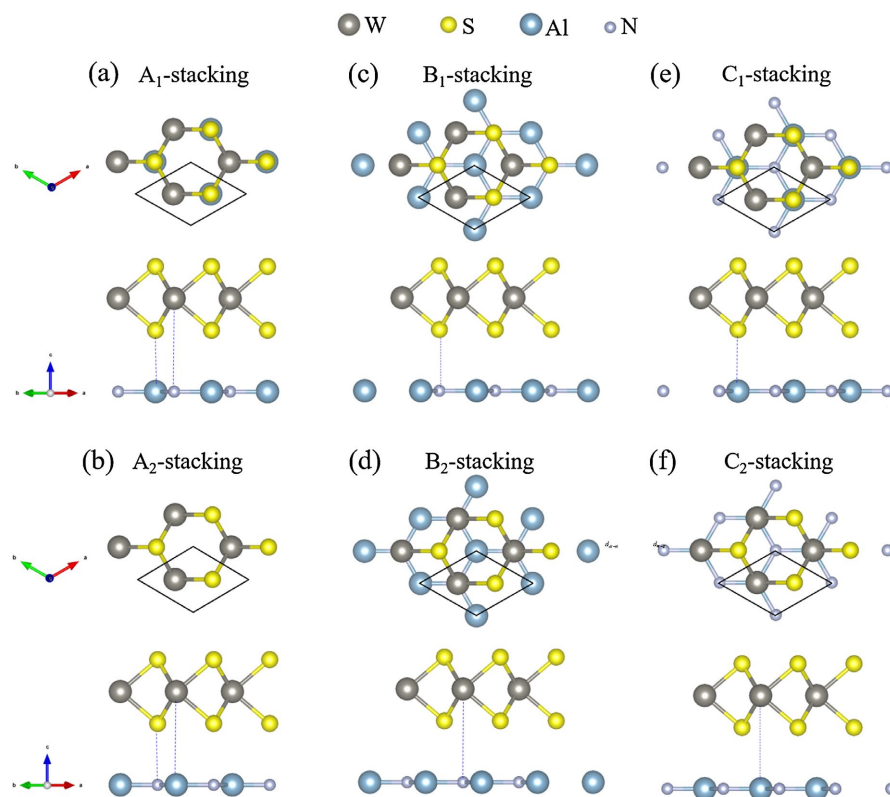


Figure 2. Side and top views of the atomic structure of WS_2/AlN hetero-bilayer in six stacking modes (a) A_1 -stacking; (b) A_2 -stacking; (c) B_1 -stacking; (d) B_2 -stacking; (e) C_1 -stacking; (f) C_2 -stacking

图 2. WS_2/AlN 异质双层的六种堆叠方式原子结构的侧视图和俯视图(a) A_1 -stacking; (b) A_2 -stacking; (c) B_1 -stacking; (d) B_2 -stacking; (e) C_1 -stacking; (f) C_2 -stacking

$$E_b = E_{WS_2/AlN} - (E_{WS_2} + E_{AlN}) \quad (1)$$

六个 $E_{WS_2/AlN}$ 异质双层的优化结构参数如表 1 所示。这些体系的结合能值均为负，表明这些异质双层的形成都是放热的。稳定性通常与系统的能量有关，在所有 6 个异质双层体系中，可以看到 A₁ 堆叠的构型结合能最低，为 -0.274 eV，表示放出最多的能量，系统能量更低更稳定，同时有着最小的层间距。较小的层间距可以带来更高的稳定性，因为层间相互作用更强，有助于稳定整体结构。除此之外，综合 6 组结合能数据来看，计算出的结果之间差距都比较小，意味着这些构型在这种条件下的相互作用强度相似，或者说它们之间的差异不大。结合上述两点，可以推断出这些异质双层中的原子层之间的范德华力相对较弱。同时发现各体系之间的晶格常数(约为 3.14 Å)，和键长(Al-N = 1.81 Å、W-S = 2.40 Å)的差异非常小，说明异质双层结构对堆叠方式不敏感。

由于层与层之间的弱相互作用， WS_2/AlN 异质双层中的几何畸变相对较小。对于异质双层在下一代高性能纳米电子学中的应用，异质结构中的带隙调节也是一个重要的问题，所以我们继续计算了这些构型的能带结构和电子态密度。

3.3. WS_2/AlN 异质双层的电子性质

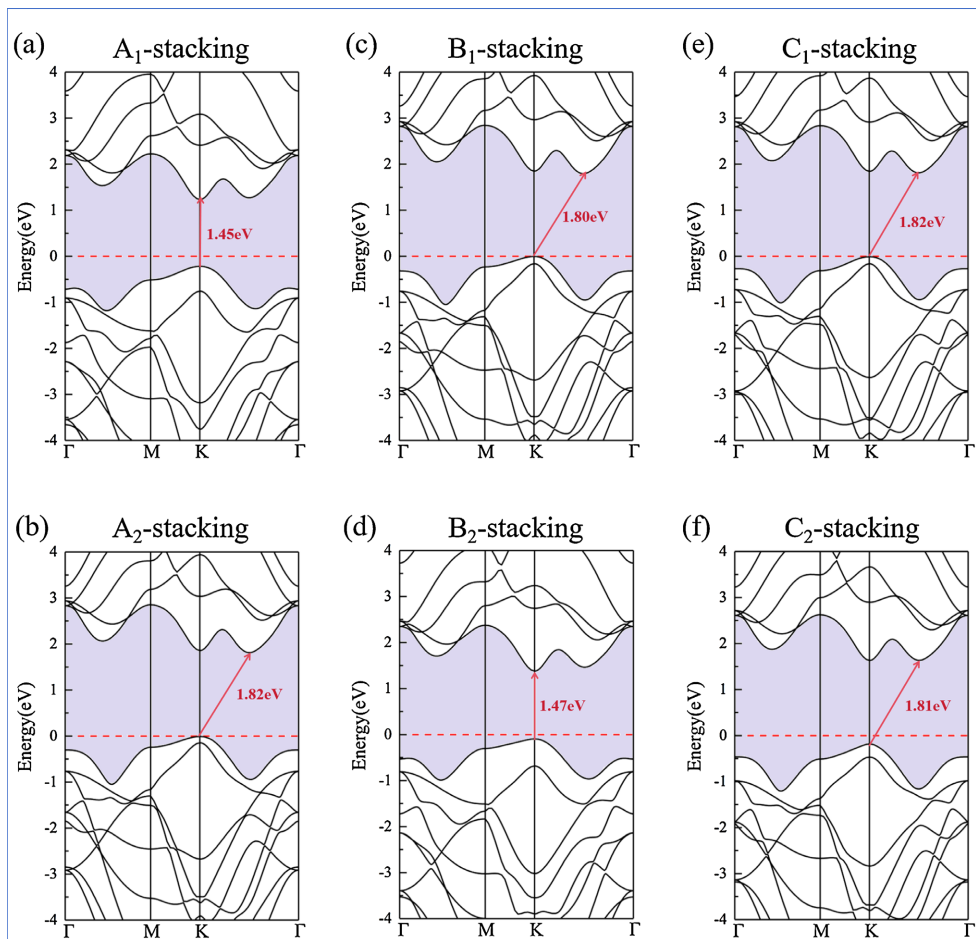


Figure 3. Energy band structure diagrams of WS_2/AlN hetero-bilayer with six stacking modes (a) A₁-stacking; (b) A₂-stacking; (c) B₁-stacking; (d) B₂-stacking; (e) C₁-stacking; (f) C₂-stacking

图 3. WS_2/AlN 异质双层的六种堆叠方式的能带结构图(a) A₁-stacking; (b) A₂-stacking; (c) B₁-stacking; (d) B₂-stacking; (e) C₁-stacking; (f) C₂-stacking

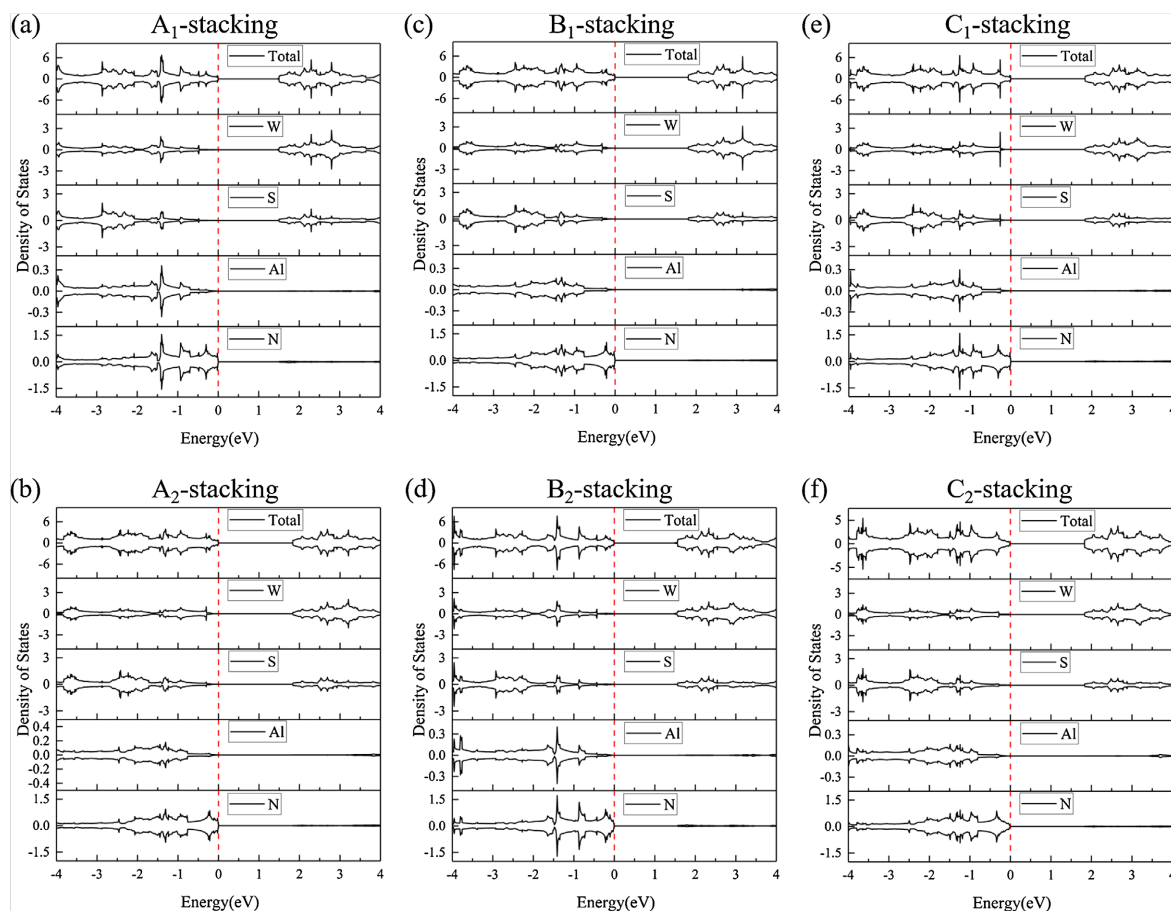


Figure 4. Density of states (DOS) plots for six stacking modes of WS_2/AlN hetero-bilayers (a) A_1 -stacking; (b) A_2 -stacking; (c) B_1 -stacking; (d) B_2 -stacking; (e) C_1 -stacking; (f) C_2 -stacking

图 4. WS_2/AlN 异质双层的六种堆叠方式的态密度(DOS)图(a) A_1 -stacking; (b) A_2 -stacking; (c) B_1 -stacking; (d) B_2 -stacking; (e) C_1 -stacking; (f) C_2 -stacking

考虑到尽量减小层与层之间的相互作用,在这一部分中,我们在异质双层结构中沿 z 轴方向建立了 $30 \text{ \AA}$ 的真空空间,使得层与层之间的相互作用可以忽略不计。不同的异质双层电子能带结构见图 3。

从能带图我们可以发现 A_1 构型和 B_2 构型的异质双层结构为直接带隙半导体,并且在这两种构型中,导带的最低点和价带的最高点均位于高对称点 K ,带隙宽度也比较接近,分别为 1.45 eV 和 1.47 eV 。剩余的四种构型为间接带隙半导体,如图(b) A_2 具有 1.82 eV 的带隙值; (c) B_1 具有 1.80 eV 的带隙值; (e) C_1 具有 1.82 eV 的带隙值; (f) C_2 具有 1.81 eV 的带隙值。他们的价带最高点仍然位于 K 点,但导带最低点却不再是 K 点,而是落在 K 点和 Γ 点之间的某个位置,形成了间接带隙半导体。但他们的带隙宽度仍然相似,约为 1.8 eV 左右。

图 4 中我们可以看出,在费米能级附近, WS_2/AlN 结构的导带和价带分别由 WS_2 层和 AlN 层贡献。并且电子态密度图的上旋和下旋图像对称,说明这 6 种体系均无磁性。因此,光激发的电子和空穴倾向于停留在不同的位置,并且允许从 VBM 跃迁到 CBM,那么电子-空穴对能够有较高概率辐射重组。同时表明双层 WS_2/AlN 为 II 型异质结构,有利于光探测和太阳能转换。

4. 结论

本文围绕单层 WS_2 和 AlN 为基础构建 WS_2/AlN 异质双层,并通过 VASP 计算了单层 $1 \times 1 \times 1$ WS_2 、

单层 $1 \times 1 \times 1$ AlN、 1×1 WS₂/AlN 异质双层的电子性质。同时计算了 WS₂/AlN 异质结构的 6 种不同堆叠方式的电子结构, 层间距和结合能, 并且得到能量最低最稳定的构型为 A1-stacking。6 种异质双层体系的能带结构有间接带隙和直接带隙, 但都保持了半导体的能带结构特性, 带隙值范围在 1.45 eV 到 1.82 eV 之间。相较于单层 WS₂ 和 AlN, 6 种不同构型的 WS₂/AlN 异质结带隙值都有减小, 带隙较小的材料, 其费米能级附近存在大量的态可供电子占据, 电子可以轻易地跃迁到导带中, 并参与电流的传导, 可以显著提高其导电性能, 使其更加适合导电材料的应用场景, 有望成为未来光电纳米器件的候选材料。计算结果表明, WS₂/AlN 异质双层的六种堆叠体系具有不同的能带结构, 同时可以从 DOS 图看出所有构型均没有磁性, 但均保持了 II 型能带排列特性。我们的研究结果为未来基于二维材料的电子和光电子纳米器件提供了一种可行的方案。

参考文献

- [1] Huang, G., Chen, Z., Li, M., Yang, B., Xin, M., Li, S., *et al.* (2016) Surface Functional Modification of Graphene and Graphene Oxide. *Acta Chimica Sinica*, **74**, 789-799. <https://doi.org/10.6023/a16070360>
- [2] Li, Y., Li, J.L., Zhu, Q.S., *et al.* (2021) Research Progress in Graphene Based Thermal Conductivity Materials. *Journal of Materials Engineering*, **49**, 1-13.
- [3] Mahmood, J., Li, F., Jung, S., Okyay, M.S., Ahmad, I., Kim, S., *et al.* (2017) An Efficient and pH-Universal Ruthenium-Based Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Nanotechnology*, **12**, 441-446. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.304>
- [4] Mahmood, J., Lee, E.K., Jung, M., Shin, D., Jeon, I., Jung, S., *et al.* (2015) Nitrogenated Holey Two-Dimensional Structures. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6486. <https://doi.org/10.1038/ncomms7486>
- [5] Yang, S., Li, W., Ye, C., Wang, G., Tian, H., Zhu, C., *et al.* (2017) C₃N—A 2D Crystalline, Hole-Free, Tunable-Narrow-bandgap Semiconductor with Ferromagnetic Properties. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605625. <https://doi.org/10.1002/adma.201605625>
- [6] Mahmood, J., Lee, E.K., Jung, M., Shin, D., Choi, H., Seo, J., *et al.* (2016) Two-Dimensional Polyaniline (C₃N) from Carbonized Organic Single Crystals in Solid State. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **113**, 7414-7419. <https://doi.org/10.1073/pnas.1605318113>
- [7] Ong, W., Tan, L., Ng, Y.H., Yong, S. and Chai, S. (2016) Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, **116**, 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [8] Cao, S., Low, J., Yu, J. and Jaroniec, M. (2015) Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Materials*, **27**, 2150-2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>
- [9] Chhowalla, M., Shin, H.S., Eda, G., Li, L., Loh, K.P. and Zhang, H. (2013) The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature Chemistry*, **5**, 263-275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>
- [10] Bhimanapati, G.R., Lin, Z., Meunier, V., Jung, Y., Cha, J., Das, S., *et al.* (2015) Recent Advances in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*, **9**, 11509-11539. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05556>
- [11] Jiang, J., Zhao, Z., Gao, J., Li, T., Li, M., Zhou, D., *et al.* (2022) Nitrogen Vacancy-Modulated Peroxymonosulfate Nonradical Activation for Organic Contaminant Removal via High-Valent Cobalt-Oxo Species. *Environmental Science & Technology*, **56**, 5611-5619. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01913>
- [12] Liu, C., Dai, H., Tan, C., Pan, Q., Hu, F. and Peng, X. (2022) Photo-Fenton Degradation of Tetracycline over Z-Scheme Fe-G-C₃N₄/Bi₂WO₆ Heterojunctions: Mechanism Insight, Degradation Pathways and DFT Calculation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **310**, Article ID: 121326. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121326>
- [13] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H. (2010) A Consistent and Accurate *ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, Article ID: 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [14] Mollaamin, F. and Monajjemi, M. (2023) Tailoring and Functionalizing the Graphitic-Like Gan and Gap Nanostructures as Selective Sensors for NO, NO₂, and NH₃ Adsorbing: A DFT Study. *Journal of Molecular Modeling*, **29**, Article No. 170. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05567-8>
- [15] Liu, H., Chen, W., Zhang, Z., Wu, K. and Tang, Z. (2023) Comparison of Gas-Sensitive Properties of Au, Ag and Cu Metal-Doped Gannt for SF₆ Decomposition Gases. *Applied Surface Science*, **620**, Article ID: 156811. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156811>

-
- [16] Ismail, P.M., Ali, S., Raziq, F., Bououdina, M., Abu-Farsakh, H., Xia, P., *et al.* (2023) Stable and Robust Single Transition Metal Atom Catalyst for CO₂ Reduction Supported on Defective WS₂. *Applied Surface Science*, **624**, Article ID: 157073. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157073>
 - [17] Wang, H., Xu, J., Zhang, Q., Hu, S., Zhou, W., Liu, H., *et al.* (2022) Super-hybrid Transition Metal Sulfide Nanoarrays of CO₃S₄ Nanosheet/P-Doped WS₂ Nanosheet/Co₉S₈ Nanoparticle with Pt-like Activities for Robust All-Ph Hydrogen Evolution. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2112362. <https://doi.org/10.1002/adfm.202112362>
 - [18] Ju, L., Dai, Y., Wei, W., Li, M. and Huang, B. (2018) DFT Investigation on Two-Dimensional GeS/WS₂ Van Der Waals Heterostructure for Direct Z-Scheme Photocatalytic Overall Water Splitting. *Applied Surface Science*, **434**, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.172>