



过渡金属二硫化物/三卤化铬范德瓦耳斯异质结的反折叠能带

邓霖涓 司君山 吴绪才 张卫兵

**Study of transition metal dichalcogenides/chromium trihalides van der Waals heterostructure by band unfolding method**

Deng Lin-Mei Si Jun-Shan Wu Xu-Cai Zhang Wei-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 147101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220326

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220326>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS<sub>2</sub>/graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>

CuPc/MoS<sub>2</sub>范德瓦耳斯异质结荧光特性

Photoluminescence properties of CuPc/MoS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>

二维原子层谷电子学材料和器件

Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials

物理学报. 2021, 70(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201415>

非对称氧掺杂对石墨烯/二硒化钼异质结肖特基势垒的调控

Regulation and control of Schottky barrier in graphene/MoSe<sub>2</sub> heterojunction by asymmetric oxygen doping

物理学报. 2022, 71(1): 017104 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210238>

非金属元素掺杂二硒化钨/石墨烯异质结对其肖特基调控的理论研究

Theoretical study on Schottky regulation of WSe<sub>2</sub>/graphene heterostructure doped with nonmetallic elements

物理学报. 2020, 69(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200080>

# 过渡金属二硫化物/三卤化铬范德瓦耳斯 异质结的反折叠能带\*

邓霖湄 司君山 吴绪才 张卫兵†

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114)

(2022年2月23日收到; 2022年3月20日收到修改稿)

过渡金属二硫化物  $MX_2$ /三卤化铬  $CrX_3$  组成的范德瓦耳斯异质结能有效操控  $MX_2$  的谷极化, 在能谷电子学中有广泛的应用前景. 本文结合第一性原理和  $k$  投影能带反折叠方法比较研究了  $MoSe_2/CrI_3$ ,  $MoSe_2/CrBr_3$  和  $WS_2/CrBr_3$  三种磁性范德瓦耳斯异质结的堆垛和电子结构, 探索了体系谷极化产生的物理机理. 计算了异质结不同堆垛的势能面, 确定了稳定的堆垛构型, 阐明了时间/空间反演对称破缺对体系电子结构的影响. 由于轨道杂化, 磁性异质结的导带情况复杂, 且  $MoSe_2/CrI_3$  体系价带顶发生明显变化, 不能与单层  $MX_2$  直接对比. 而借助于反折叠能带, 计算清晰揭示了  $CrX_3$  对  $MX_2$  电子结构的影响, 定量地获得了  $MX_2$  的能谷劈裂, 并发现层间距和应变可以有效调控能谷劈裂. 当层间距减小到 2.6 Å 时,  $AB$  堆垛的  $MoSe_2/CrI_3$  谷劈裂值可达到 10.713 meV, 是平衡结构的 8.8 倍, 相当于施加约 53 T 的外磁场. 通过  $k$  投影能带反折叠方法克服了异质结超胞电子结构不易分析的局限性, 对其他磁性范德瓦耳斯体系的研究具有重要的借鉴意义.

**关键词:** 能谷电子学, 异质结, 堆垛, 能带反折叠

**PACS:** 71.20.-b, 71.15.-m, 75.50.Pp

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220326

## 1 引言

近年来, 以能谷自由度为信息载体的能谷电子学<sup>[1-5]</sup>受到了人们的极大关注. 相似于电荷和自旋, 能谷自由度作为一种新的二进制信息编码, 可用于信息存储和处理. 由于具有空间反演对称破缺、直接带隙和强的自旋轨道耦合 (SOC) 效应, 单层过渡金属二硫化物  $MX_2$  ( $M = Mo, W, X = S, Se, Te$ ) 被认为是谷电子学的理想候选材料<sup>[1-3,6-12]</sup>.  $MX_2$  在二维布里渊区形成一对能量简并但不等价的  $K_+/K_-$  能谷, 如何打破能谷简并, 实现能谷的操控是当前能谷电子学面临的首要问题.

基于能谷选择的圆偏振二色性, 研究人员提出

通过偏振光泵浦实现谷极化和谷霍尔效应<sup>[13,14]</sup>, 并在实验中得到了广泛应用. 然而, 光泵浦作为一种动力学过程很难稳健地操控, 不适合能谷电子学应用. 磁性原子掺杂<sup>[15]</sup>可以打破时间反演对称性, 但倾向于形成团簇导致杂质散射增强, 进而影响器件性能. 早期的实验还观察到外磁场引起的能谷劈裂, 但效率极低, 仅为 0.1—0.2 meV/T<sup>[16-20]</sup>. 随后的实验和理论研究还表明, 大的能谷劈裂可以通过邻近效应诱导的塞曼效应来得到<sup>[21,22]</sup>. 计算预言 EuO 衬底上的单层  $MoTe_2$  的能谷劈裂可以达到 300 meV<sup>[21]</sup>. 传统磁性异质结基于三维铁磁体, 表面存在缺陷和晶界等不可控因素.

单层  $CrI_3$ <sup>[23,24]</sup> 和双层  $Cr_2Ge_2Te_6$ <sup>[25]</sup> 中本征铁磁的实验发现为磁性范德瓦耳斯异质结的发展迎

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11874092)、霍英东教育基金会第十六届高等院校青年教师基金 (批准号: 161005) 和湖南省杰出青年基金 (批准号: 2021JJ10039) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangwb@csust.edu.cn

来了新的契机. 作为最早实验制备成功的单层铁磁材料, 二维  $\text{CrX}_3$  也被广泛应用于构建磁性范德瓦耳斯异质结<sup>[26,27]</sup>. 如 Zhong 等<sup>[27]</sup> 通过垂直堆积磁性  $\text{CrI}_3$  薄层和单层  $\text{WSe}_2$ , 在  $\text{WSe}_2$  中诱发高达 13 T 的交换场. 二维磁性材料缺乏悬挂键, 层间通过范德瓦耳斯力结合, 不存在传统异质结中的晶格匹配问题, 可以避免化学修改及三维磁体中界面缺陷等不可控因素, 产生均匀磁交换场, 诱发能谷极化. 理论上, 人们也研究了多种  $\text{CrX}_3/\text{MX}_2$  磁性范德瓦耳斯异质结<sup>[28-30]</sup>, 证实了磁性单层可以诱发  $\text{MX}_2$  的能谷极化. 但在实际模拟中往往采用  $\text{MX}_2$  超胞构建磁性异质结, 导致能带折叠, 磁性异质结电子结构变得复杂, 不易与  $\text{MX}_2$  原胞进行直接对比. 另外, 形成磁性异质结后, 价带顶或导带底可能不再位于  $K_+$  与  $K$  能谷, 能带结构混乱, 很难清楚地分析  $\text{MX}_2$  的电子结构细节, 如能谷极化.

针对上述问题, 本文结合第一性原理和  $k$  投影能带反折叠方法研究了  $\text{MX}_2/\text{CrX}_3$  磁性范德瓦耳斯异质结的堆垛能和电子结构, 准确揭示了  $\text{CrX}_3$  对  $\text{MX}_2$  能带的影响. 并细致分析异质结的势能面, 获得了稳定的堆垛构型, 揭示了自旋劈裂和能谷劈裂情况. 此外, 还比较研究了  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  与  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  三种异质结, 分析了异质结电子结构变化的微观机理. 最后, 还通过改变层间距与应力对过渡金属二硫化物单层的谷极化进行了调控. 借助反折叠能带, 清楚地揭示了  $\text{MX}_2$  能谷极化产生的物理机理, 对其他磁性范德瓦耳斯异质结的研究具有重要的指导意义.

## 2 计算方法

本文所有密度泛函理论计算均通过 VASP 代码<sup>[31,32]</sup> 进行, 采用 PAW 方法<sup>[33,34]</sup> 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[35]</sup> 形式的交换相关泛函. 计算采用 500 eV 的平面波截断能和  $9 \times 9 \times 1$  的  $k$  点网格. 为避免相邻超胞之间的相互作用, 采用大于 15 Å 的真空层. 结构优化收敛标准为每个原子的力小于 0.01 eV/Å. 为了考虑 Cr-3d 电子的电子关联效应, 计算采用了 GGA+ $U$  方法<sup>[36]</sup>, 其中库仑相互作用  $U$  和交换相互作用  $J$  分别设置为 3.0 和 1.0 eV. 同时还采用了 Grimme DFT-D2<sup>[37]</sup> 方法考虑了层间范德瓦耳斯相互作用.

为了准确描述磁性单层  $\text{CrX}_3$  对  $\text{MX}_2$  电子结

构的影响, 计算还采用  $k$  投影能带反折叠代码 KPROJ<sup>[38-40]</sup> 获得了  $\text{MoSe}_2$  原胞的反折叠能带. KPROJ 代码拥有独特的波函数层投影功能, 通过傅里叶变换和傅里叶逆变换相结合, 可以高效地研究特定空间范围内的电子性质, 获得异质结中不同组分贡献, 十分适合范德瓦耳斯异质结的能带反折叠研究.

## 3 结果与讨论

### 3.1 堆垛结构

为比较研究  $\text{CrX}_3$  对  $\text{MX}_2$  电子结构的影响, 本文构建了  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  和  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  三种磁性范德瓦耳斯异质结.  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{CrBr}_3$  和  $\text{CrI}_3$  的晶格常数分别为 3.33, 3.200, 6.45 和 6.90 Å. 为减小晶格失配率, 文中双层  $\text{MX}_2/\text{CrX}_3$  磁性异质结由  $2 \times 2$  的  $\text{MoSe}_2$  和  $1 \times 1$  的  $\text{CrI}_3$  组成 (如图 1 所示), 异质结的晶格参数与  $2 \times 2$  的  $\text{MX}_2$  晶格常数一致. 如表 1 所列,  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  和  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  三种磁性范德瓦耳斯异质结的晶格失配率分别为 4.9%, 3.1% 和 0.7%, 均小于 5%, 表明三种磁性异质结在实验上是可行的. 对应的布里渊区如图 1(c) 所示, 异质结布里渊区仅为  $\text{MX}_2$  原胞布里渊区的一半.

根据两种组成单层的相对位移, 异质结可以形成多种不同的堆垛. 保持  $\text{MX}_2$  层不变, 通过把  $\text{CrX}_3$  平移  $n/6\mathbf{a} + m/6\mathbf{b}$  ( $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$  为异质结平面晶格矢量,  $n, m$  取 0—6), 构建了 36 种不同的堆垛结构, 同时固定平面坐标, 优化  $z$  轴坐标计算其能量, 最后通过插值获得了异质结的堆垛势能面. 如图 2(a)—(c) 所示, 三种异质结的势能面结构非常相似, 异质结能量最低的结构为  $AB$ , 同时还存在一种亚稳堆垛结构  $AB'$ . 值得注意的是,  $AB$  和  $AB'$  堆垛均处于势能面的能量极小值点, 对应一阶导数为 0, 二阶导数大于 0, 表明这两种结构均为稳定 (亚稳) 结构, 在一定条件下可以稳定存在. 如图 1(b) 所示,  $AB$  结构中一个 Cr 原子在 Se 原子的正上方, 而另一个 Cr 原子位于正六边形中心. 而在  $AB'$  中, 一个 Cr 原子位于 Se 原子的正上方, 另一个位于 Mo 原子的正上方.

为分析能量与堆垛的关系, 计算了  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  异质结的自旋电荷密度. 如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 可以看出, 在  $\text{CrX}_3$  的下方积聚了自旋向上的电荷

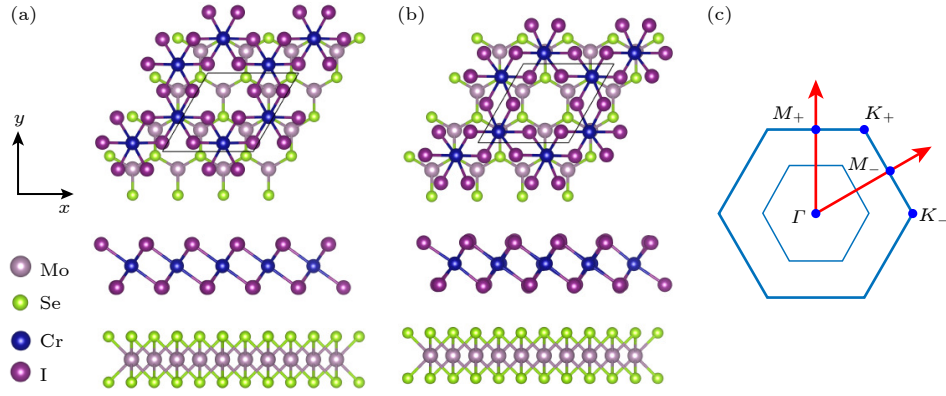


图 1  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  异质结的结构和布里渊区 (a), (b) 对应于  $AB$  和  $AB'$  堆垛的  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  结构; (c) 大六边形和小六边形分别对应  $\text{MoSe}_2$  原胞布里渊区和异质结布里渊区

Fig. 1. Structure and Brillouin zone of  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  heterostructure: (a), (b)  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  heterostructure with the  $AB$  and  $AB'$  stacking, respectively; (c) the large and small hexagon correspond to the  $\text{MoSe}_2$  protocell Brillouin region and the heterojunction Brillouin region, respectively.

表 1 三种异质结不同堆垛的自旋和能谷劈裂 (单位: meV)

Table 1. The spin splitting and valley splitting in unit of meV of three vdW heterostructure with different stacking order.

异质结	堆垛	$a/\text{\AA}$	失配率/%	$\Delta_{\text{spin}}^{\text{VBM}/K+}$	$\Delta_{\text{spin}}^{\text{VBM}/K-}$	$\Delta_{\text{spin}}^{\text{CBM}/K+}$	$\Delta_{\text{spin}}^{\text{CBM}/K-}$	$\Delta_{\text{val}}^{\text{VBM}}$	$\Delta_{\text{val}}^{\text{CBM}}$
$\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$	$AB$	6.65	4.9%	184.64	187.057	22.629	19.14	1.215	1.756
	$AB'$	6.65		186.02	184.8	29.598	25.192	0.596	0.94
$\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$	$AB$	6.65	3.1%	183.756	187.815	26.08	18.043	1.852	3.887
	$AB'$	6.65		185.474	184.022	25.11	18.237	2.028	3.096
$\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$	$AB$	6.4	0.7%	434.922	436.345	24.459	27.308	0.666	0.756
	$AB'$	6.4		435.474	435.392	25.019	24.823	0.27	0.439

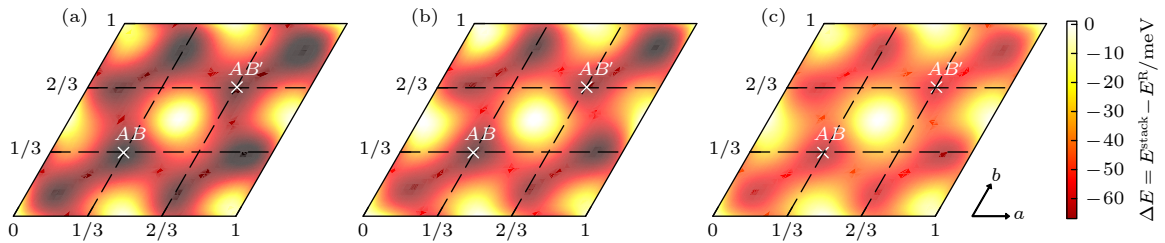


图 2 (a)  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ , (b)  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  和 (c)  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  体系的堆垛势能面图

Fig. 2. Stacking potential energy surfaces of (a)  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ , (b)  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  and (c)  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$ .

(黄色部分  $A$ )。由于  $\text{CrX}_3$  具有磁性, 使得不具有自旋极化的  $\text{MX}_2$  在形成异质结时  $X$  原子产生了自旋极化, 在其上方积聚自旋向下的电荷 (蓝色部分  $B$ )。定义上层自旋向上的电荷中心 (黄色部分  $A$ ) 到最近邻下层自旋向下的电荷中心 (蓝色部分  $B$ ) 的距离为  $d$ 。图 3(c) 给出  $1/d$  随堆垛的变化情况, 可以看出, 其变化趋势与能量随堆垛变化的趋势非常相似, 表明堆垛能主要由层间电荷间的库仑相互作用支配。由于层间平移改变了层间电荷中心的距离, 从而引起了库仑势的变化, 最终导致了能量随

堆垛的变化。相似的机理也在双层  $\text{CrBr}_3$  中被发现<sup>[41]</sup>。

### 3.2 电子结构

磁性异质结中的铁磁  $\text{CrX}_3$  单层能打破时间反演对称, 诱发新奇的能谷物理。由于不同堆垛的磁性异质结具有相似的电子结构和机理, 下面以  $AB$  堆垛的  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  为例讨论  $\text{CrX}_3$  对  $\text{MX}_2$  的电子结构影响。如图 4(a) 所示, 不考虑自旋极化与自旋轨道耦合时, 单层  $\text{MoSe}_2$  具有直接带隙。

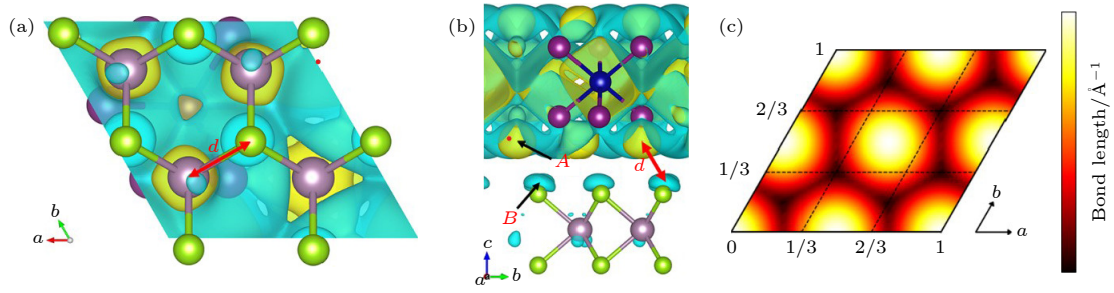


图 3 MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub> 的自旋电荷密度分布 ((a) 和 (b)) 以及层间 1/d 随堆垛的变化图 (c)

Fig. 3. The spin density distribution ((a) and (b)) of MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub>, and the variation of 1/d with different stacking (c).

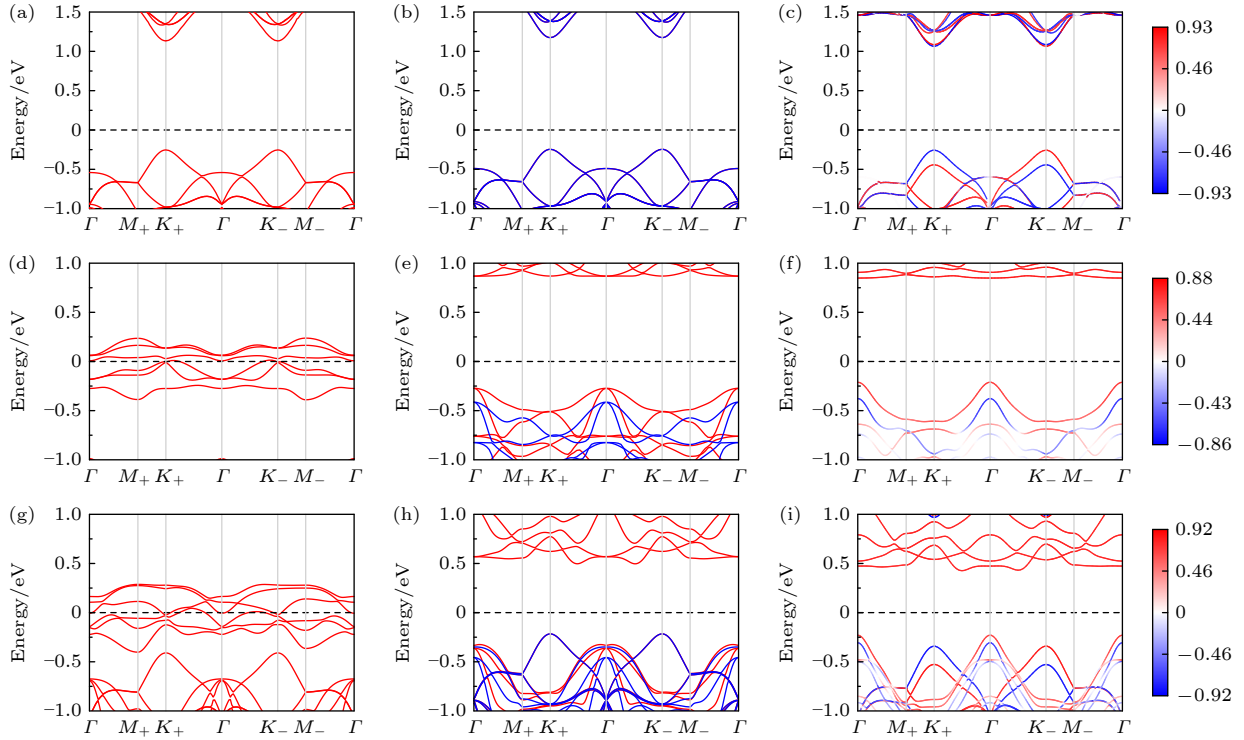


图 4 MoSe<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub> 和 AB 堆垛 MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub> 的能带图 (a)—(c) 分别对应单层 MoSe<sub>2</sub> 不考虑自旋极化且不考虑自旋轨道耦合时、考虑自旋极化以及考虑自旋极化和自旋轨道耦合时的能带; (d)—(f) 对应 CrI<sub>3</sub> 的情况; (g)—(i) 对应 AB 堆垛 MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub>

Fig. 4. Band structure of MoSe<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub> and AB-stacking MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub> vdW heterostructure: (a)–(c) The energy band obtained without spin polarization and spin orbital coupling, with spin polarization and with spin polarization and spin orbital coupling; (d)–(f) the case of CrI<sub>3</sub>; (g)–(i) the corresponding energy band of AB-stacking MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub>.

由于单层 MoSe<sub>2</sub> 是非磁, 电子结构受时间反演对称保护. 所有能带具有二重自旋简并, 导带底与价带顶位于  $K_+$  /  $K_-$  能谷, 且  $K_+$  和  $K_-$  谷的能量相等. 考虑自旋极化但不考虑自旋轨道耦合时, 由于体系仍是非磁状态, 因此  $K_+$  /  $K_-$  谷的能带依然简并 (图 4(b)). 考虑自旋轨道耦合 (SOC) 时,  $K_+$  谷和  $K_-$  谷的能带是自旋相反、能量简并, 产生自旋劈裂, 如图 4(c) 所示.

CrI<sub>3</sub> 中的 Cr<sup>3+</sup> 具有 3d<sup>3</sup> 电子构型, Cr 原子处于有畸变的八面体场中, d 电子将近似分裂成三重简并的  $t_{2g}$  和双重简并的  $e_g$  轨道. 不考虑自旋极化

与自旋轨道耦合时, 能带具有自旋简并, 3 个电子将占据三个二重的  $t_{2g}$  轨道, 形成金属态 (图 4(d)). 考虑自旋极化但不考虑自旋轨道耦合时, 体系出现交换劈裂, 根据洪特定则和泡利不相容原理, 电子将趋向于高自旋排列, 三个 d 电子将占据三个自旋向上的  $t_{2g}$  轨道, 形成半导体, 自旋磁矩为  $3.0 \mu_B / Cr$  (图 4(e)). 而进一步考虑自旋轨道耦合 (SOC) 计算时,  $\Gamma$  点能量提高, CrI<sub>3</sub> 仍保持为半导体 (图 4(f)).

在 AB 堆垛 MoSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub> 异质结中, 不考虑自旋极化与自旋轨道耦合时, 计算结果显示费米能级附近电子态由 CrI<sub>3</sub> 支配, 价带顶为  $K_+$  /  $K_-$  谷,

能带筒并且为金属 (图 4(g)); 考虑自旋极化但不含 SOC 时, 计算结果显示能带依然简并, 价带顶仍为  $K_+/K_-$ , 且主要由  $\text{MoSe}_2$  贡献, 异质结表现为半导体 (图 4(h)); 进一步考虑自旋轨道耦合时, 由于铁磁衬底打破了时间反演对称性,  $K_+K_-$  谷能量筒并被打破, 产生自旋劈裂和谷劈裂, 同时价带顶由  $K_+/K_-$  变为  $\Gamma$  点 (图 4(i)).

### 3.3 反折叠能带

如前所述, 单层  $\text{MoSe}_2$  的价带顶在  $K_+/K_-$  谷, 形成异质结后, VBM 变成了  $\Gamma$  点. 为进一步分析 VBM 变化的微观机理, 研究了  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  轨道投影能带图. 如图 5(a)—(d), 异质结导带底 (CBM) 主要由  $\text{CrI}_3$  贡献,  $\text{MoSe}_2$  的导带淹没在  $\text{CrI}_3$  的导带中. 而价带顶 (VBM) 由  $\text{MoSe}_2$  和  $\text{CrI}_3$  共同贡献, 其中  $\Gamma$  点附近的价带主要由 I-p 轨道贡献, 在  $K_+$  和  $K_-$  谷主要由 Mo-p 贡献. 如图 5(e)—(h),  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  的导带底与  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  一致, 主要由  $\text{CrBr}_3$  所贡献; 而价带无论在  $\Gamma$  谷还是  $K_+K_-$  谷都主要由 Mo-d, Se-p 贡献, 基本没有磁性单层的贡献, 因此体系价带顶仍保持在  $K_+$  和  $K_-$  点.

$\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  的结果与  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  的结果十分类似 (图 5(i)—(l)).

如前所述, 所有异质结的导带主要由铁磁  $\text{CrX}_3$  单层支配,  $\text{MX}_2$  导带被隐藏. 另外,  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  的价带顶也发生了移动. 因此很难直接将异质结的能带跟  $\text{MX}_2$  进行对比. 为了更加清晰地揭示铁磁半导体对  $\text{MX}_2$  的谷劈裂影响, 用  $k$  投影能带方法把异质结中超胞波函数反折叠到  $\text{MoSe}_2$  原胞布里渊区. 图 6 给出了 AB 堆垛中  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  中  $\text{MoSe}_2$  的反折叠能带, 可以发现异质结中不同组成单层的贡献被完全区分, 从而可以跟单层  $\text{MoSe}_2$  的能带直接对比, 得到价带和导带的改变情况. 从图 6(b) 和图 6(c), 可以清晰地看到, 由于铁磁  $\text{CrX}_3$  单层打破了  $\text{MX}_2$  的时间反演对称性导致其产生了谷劈裂,  $K_+/K_-$  谷的能带筒并被打破, 价带和导带的谷劈裂约为 1.215 和 1.756 meV, 自旋劈裂为 185—187 meV 和 19—22 meV. 更有意思的是, 通过与  $\text{MoSe}_2$  单层能带结构的对比, 还可以发现异质结  $\Gamma$  点附近由于与  $\text{CrX}_3$  杂化出现新的能带. 而 AB' 堆垛 (图 6(d)) 反折叠能带表现出相似的特征, 价带和导带谷劈裂值分别为 0.596 和 0.940 meV.

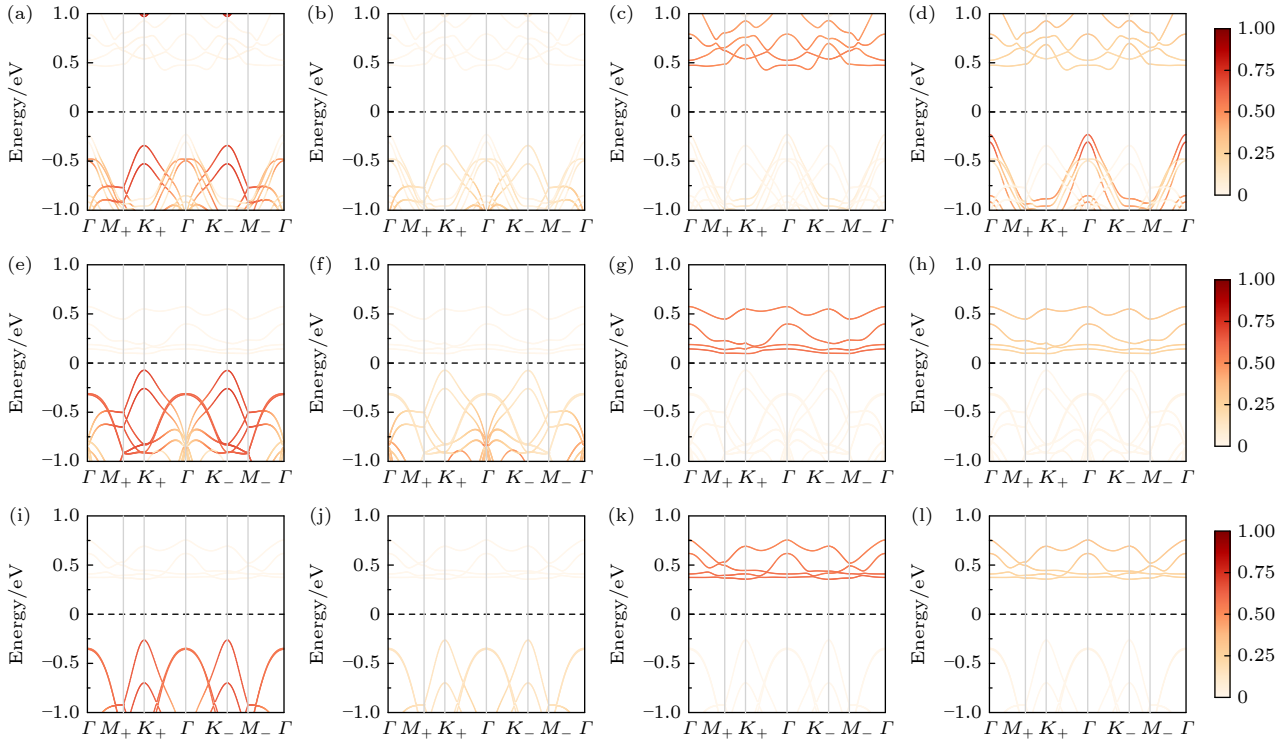


图 5 磁性异质结轨道分辨的能带图 (a)—(d) 分别是  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  中 Mo-d, Se-p, Cr-d, I-p 的轨道投影能带图; (e)—(h) 分别是  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  中 Mo-d, Se-p, Cr-d, Br-p 的轨道投影能带图; (i)—(l) 对应于  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  体系

Fig. 5. Orbital resolved energy band of magnetic heterostructure: (a)—(d) The Mo-d, Se-p, Cr-d, I-p resolved energy band of  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ ; (e)—(h) the corresponding energy band of  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$ ; (i)—(l) the corresponding energy band of  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$ .

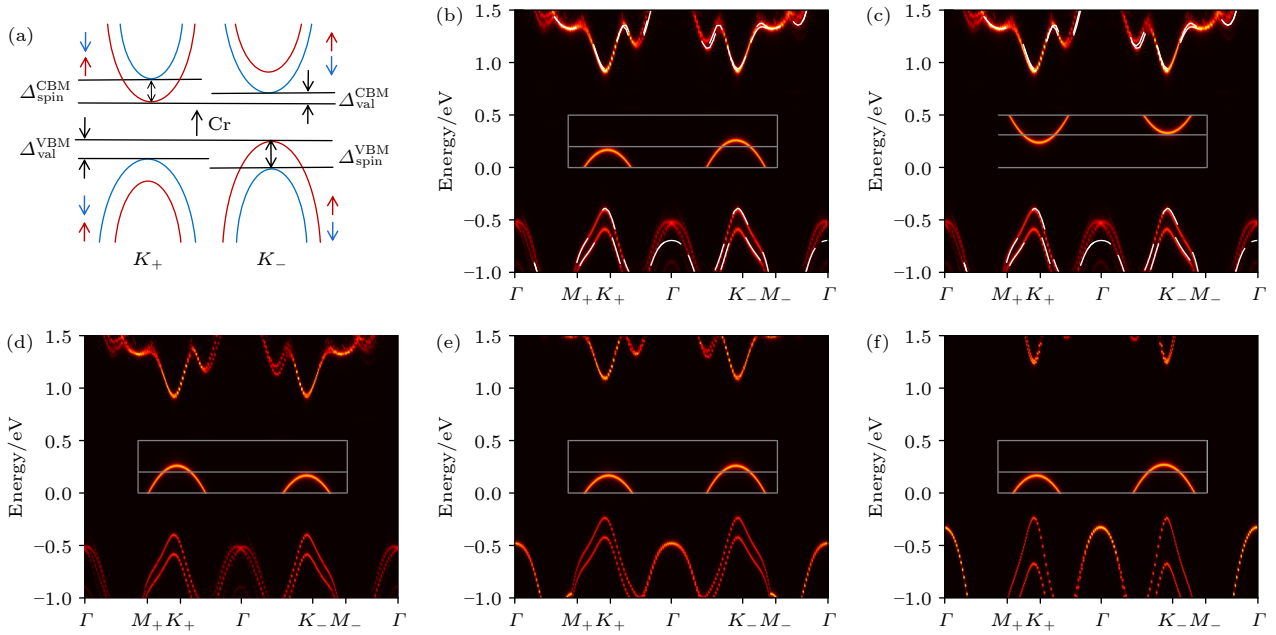


图 6 (a) 自旋劈裂和谷劈裂的定义; (b), (c)  $AB$  堆垛的  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  中  $\text{MoSe}_2$  在  $1 \times 1$  的布里渊区反折叠能带与单独存在的  $\text{MoSe}_2$  比较图, 其中子图为  $K_+/K_-$  附近的价带和导带情况; (d)–(f)  $AB'$  堆垛  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ ,  $AB$  堆垛  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  和  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  的反折叠能带图

Fig. 6. (a) The definition of spin splitting and valley splitting; (b), (c) the comparison between the unfolding band of  $\text{MoSe}_2$  in  $AB$ -stacking  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  heterostructure and free-standing  $\text{MoSe}_2$ , the VBM (b) and CBM (c); (d)–(f) the unfolding energy band of  $AB'$  stacking  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ ,  $AB$  stacking  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  and  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$ , respectively.

表 1 给出了三种异质结不同堆垛的自旋和能谷劈裂. Zollner 等<sup>[42]</sup> 研究  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  谷劈裂的扭角、层数和电场依赖性, 得到单层无扭角时,  $\text{MoSe}_2$  能谷劈裂为 1.13 meV, 与本文结果极好地符合. Zhang 等<sup>[29]</sup> 对过渡金属二硫化物/三卤化铬做了比较系统的研究, 发现  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  为 3.5 meV.

与  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  的反折叠能带相比, 如图 6(e) 所示,  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  体系价带顶和导带底附近情况基本类似, 但可以明显发现  $\Gamma$  点附近没有出现新的能带.  $AB$  和  $AB'$  堆垛的价带  $K_+$  自旋劈裂约为 184 和 185 meV, 而对应的价带顶能谷劈裂变为 1.852 和 2.028 meV. Zhang 等<sup>[29]</sup> 计算的  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  的谷极化为 5.6 meV, 比  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  和  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_2$  体系都大, 变化趋势跟本文的预测一致. Ciorciaro 等<sup>[43]</sup> 使用共振光学反射光谱在  $\text{MoSe}_2/\text{CrBr}_3$  异质结中观察到了谷劈裂效应, 其谷劈裂为 2.90 meV, 与本文的计算结果非常接近, 表明了本文结果的合理性和准确性.

而对  $\text{WS}_2/\text{CrBr}_3$  体系, 价带自旋劈裂增大为 435 meV, 对应能谷劈裂变为 0.67 和 0.27 meV, 比其他体系小. Zhang 等<sup>[29]</sup> 计算的结果为 1.4 meV, 也比其他两个体系小. 另外还跟  $\text{WS}_2/\text{CrI}_3$  体系

进行了对比. 理论计算发现  $\text{WS}_2/\text{CrI}_3$  的能谷极化为 0.5 meV<sup>[44]</sup>, 0.27–0.43 meV<sup>[45]</sup>, 0.3–1.04 meV<sup>[30]</sup> 和 1.61 meV<sup>[42]</sup>, 与本文的计算类似. 另外, 分析了导带底能谷劈裂的情况, 发现三种异质结导带底也存在明显的能谷劈裂, 略大于价带顶. 值得注意的是, 在实验上制备的  $\text{WS}_2/\text{CrI}_3$  范德瓦耳斯异质结<sup>[27]</sup>, 具有转角莫尔条纹结构, 谷劈裂约为 3.5 meV, 大于本文和文献中的计算结果. 近来研究也发现, 转角能极大地增加能谷劈裂<sup>[42,45]</sup>. 因此实验和理论的差距可能来源于实验上观察到的是具有转角的异质结, 而计算采用了晶格匹配的结构.

### 3.4 层间距和应变调控

为提高  $\text{MX}_2$  的谷劈裂, 尝试通过层间距与应力调控体系的能谷极化. 图 7(a) 和图 7(b) 给出了  $AB$  堆垛  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  的谷劈裂和能量随层间距的变化关系图. 层间距为层间最近邻的 Se 原子和 I 原子的垂直距离. 本文计算层间距从 2.6 到 7.0 Å 异质结的能谷劈裂, 发现谷劈裂随着层间距的减小而增大, 当层间距为 2.6 Å 时, 谷劈裂值可达到 10.713 meV, 相当于施加 53 T 的外磁场, 是平衡结构的 8.8 倍. 另外, 当层间距小于 2.4 Å 时,  $AB$

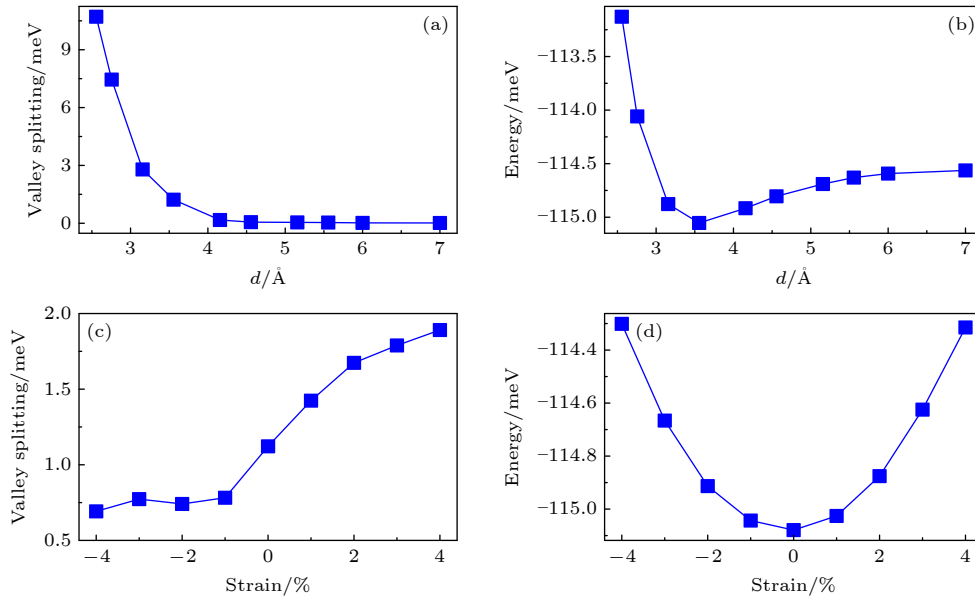


图7  $AB$  堆垛  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  能谷劈裂和能量随层间距和应力的变化 (a), (b) 能谷劈裂和能量随层间距的变化关系; (c), (d)  $AB$  堆垛  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$  的能谷劈裂和能量随应变的变化关系

Fig. 7. The change of valley splitting and energy with interlayer distance and strain of  $\text{MoSe}_2/\text{CrI}_3$ : (a), (b) The change of valley splitting and energy with interlayer distance; (c), (d) change with strain.

堆垛异质结由半导体变为金属. 对  $AB'$  堆垛, 当层间距小于  $2.4 \text{ \AA}$  时, 异质结也会发生半导体-金属转变. 当层间距约为  $2.6 \text{ \AA}$  时, 谷劈裂值可达到  $8.924 \text{ meV}$ , 相当于施加  $45 \text{ T}$  的外磁场. 随着层间距的增加, 铁磁单层对  $\text{MoSe}_2$  影响减弱, 谷劈裂基本保持不变.

另外还研究了应变对异质结谷劈裂的调控 (图 7(c) 和图 7(d)), 应变定义为  $\frac{a-a_0}{a_0}$ , 其中  $a$  为面内晶格常数,  $a_0$  为面内平衡晶格常数. 计算了  $-4\%$ — $4\%$  应变条件下异质结的能谷劈裂. 结果发现压应变下谷劈裂变小, 但随着拉应变而单调增加.  $4\%$  的应变下, 谷劈裂增大到  $1.8 \text{ meV}$ . 相比于层间距, 谷极化随着应变变化不明显.

## 4 结论

结合第一性原理和  $k$  投影能带反折叠方法, 本文定量研究了三种  $\text{MX}_2/\text{CrX}_3$  铁磁异质结构堆垛和电子结构. 堆垛势能面计算发现异质结存在  $AB$  和  $AB'$  两种稳定的堆垛构型. 还分析了  $\text{MX}_2$ ,  $\text{CrX}_3$  及磁性异质结的电子结构, 阐明了时间/空间反演对称破缺对体系电子结构的影响. 为了更清晰地研究铁磁半导体上  $\text{MX}_2$  的能谷劈裂, 我们获得了磁性异质结中  $\text{MX}_2$  反折叠能带, 定量分析了不

同体系的能谷劈裂, 并与已有的实验和理论进行了详细对比. 另外还发现, 减小层间距可以把能谷劈裂提高近 10 倍, 表明层间距是调控异质结能谷劈裂的有效手段.

## 参考文献

- [1] Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
- [2] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16055
- [3] Liu G B, Xiao D, Yao Y, Xu X, Yao W 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2643
- [4] Chu J, Wang Y, Wang X, Hu K, Rao G, Gong C, Wu C, Hong H, Wang X, Liu K, Gao C, Xiong J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2004469
- [5] Du L, Hasan T, Castellanos-Gomez A, Liu G B, Yao Y, Lau C N, Sun Z 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 193
- [6] Sun Z H, Guan H M, Fu L, Shen B, Tang N 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027302 (in Chinese) [孙真昊, 管鸿明, 付雷, 沈波, 唐宁 2021 物理学报 **70** 027302]
- [7] Zhao S, Li X, Dong B, Wang H, Wang H, Zhang Y, Han Z, Zhang H 2021 *Rep. Prog. Phys.* **84** 026401
- [8] Vitale S A, Nezich D, Varghese J O, Kim P, Gedik N, Jarillo-Herrero P, Xiao D, Rothschild M 2018 *Small* **14** 1801483
- [9] Lu H Z, Yao W, Xiao D, Shen S Q 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 016806
- [10] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
- [11] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [12] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [13] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 490
- [14] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P,

- Wang E, Liu B, Feng J 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [15] Cheng Y C, Zhang Q Y, Schwingenschlögl U 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155429
- [16] Li Y, Ludwig J, Low T, Chernikov A, Cui X, Arefe G, Kim Y D, van der Zande A M, Rigosi A, Hill H M, Kim S H, Hone J, Li Z, Smirnov D, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 266804
- [17] MacNeill D, Heikes C, Mak K F, Anderson Z, Kormányos A, Zólyomi V, Park J, Ralph D C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 037401
- [18] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, Chu R L, Yan J, Mandrus D G, Zhang C, Cobden D, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Phys.* **11** 148
- [19] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A, Imamoglu A 2015 *Nat. Phys.* **11** 141
- [20] Stier A V, McCreary K M, Jonker B T, Kono J, Crooker S A 2016 *Nat. Commun.* **7** 10643
- [21] Qi J, Li X, Niu Q, Feng J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 121403
- [22] Norden T, Zhao C, Zhang P, Sabirianov R, Petrou A, Zeng H 2019 *Nat. Commun.* **10** 4163
- [23] Zhang W B, Qu Q, Zhu P, Lam C H 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 12457
- [24] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X 2017 *Nature* **546** 270
- [25] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [26] Seyler K L, Zhong D, Huang B, Linpeng X, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Fu K M C, Xu X 2018 *Nano Lett.* **18** 3823
- [27] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X, Cheng R, Sivasdas N, Huang B, Schmidgall E, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Fu K M C, Xu X 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603113
- [28] Hu T, Zhao G, Gao H, Wu Y, Hong J, Stroppa A, Ren W 2020 *Phys. Rev. B* **101** 125401
- [29] Zhang H, Yang W, Ning Y, Xu X 2020 *Phys. Rev. B* **101** 205404
- [30] Zhang Z, Ni X, Huang H, Hu L, Liu F 2019 *Phys. Rev. B* **99** 115441
- [31] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [32] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [33] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [34] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [37] Grimme S 2006 *J. Comp. Chem.* **27** 1787
- [38] Chen M X, Weinert M 2014 *Nano Lett.* **14** 5189
- [39] Chen M, Weinert M 2018 *Phys. Rev. B* **98** 245421
- [40] Chen M X, Chen W, Zhang Z, Weinert M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 245111
- [41] Si J S, Li H, He B G, Cheng Z P, Zhang W B 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 7314
- [42] Zollner K, Faria Junior P E, Fabian J 2019 *Phys. Rev. B* **100** 085128
- [43] Ciorciaro L, Kroner M, Watanabe K, Taniguchi T, Imamoglu A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 197401
- [44] Xie J, Jia L, Shi H, Yang D, Si M 2018 *JPN J. Appl. Phys.* **58** 010906
- [45] Ge M, Wang H, Wu J, Si C, Zhang J, Zhang S 2022 *NPJ Comp. Mater.* **8** 32

# Study of transition metal dichalcogenides/chromium trihalides van der Waals heterostructure by band unfolding method\*

Deng Lin-Mei Si Jun-Shan Wu Xu-Cai Zhang Wei-Bing<sup>†</sup>

(Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, School of Physics and Electronic Sciences, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

( Received 23 February 2022; revised manuscript received 20 March 2022 )

## Abstract

The transition metal dichalcogenides  $MX_2$ /Chromium Trihalides  $CrX_3$  van der Waals heterostructures can control the valley polarization of  $MX_2$  effectively, which makes them possess promising potential applications in valleytronics. In the present work, the stacking order and electronic structure of  $MoSe_2/CrI_3$ ,  $MoSe_2/CrBr_3$  and  $WS_2/CrBr_3$  are investigated based on the first-principle calculation and k-projection band unfolding method. The underlying mechanism of valley splitting is also explored. The stacking energy surfaces are calculated and the stable stacking configurations are determined. The effects of the breaking of time-symmetry and spatial-symmetry on electronic structure are also revealed. Because of the orbital hybridization, the conduction band of heterostructure becomes complicated and the valence band maximum changes drastically. It is thus difficult to compare the electronic structure of vdW heterostructure with that of free-standing  $MX_2$  directly. Through the unfolding energy band, the electronic structure change of  $MX_2$  induced by  $CrX_3$  is revealed clearly, and the valley splitting of  $MX_2$  is obtained quantitatively. Moreover, the interlayer distance and strain are found to be able to tune the valley splitting effectively. When the interlayer distance reduces to 2.6 Å, the valley splitting of  $MoSe_2/CrI_3$  is enhanced to 10.713 meV with the increase of  $AB$  stacking, which is 8.8 times as large as the value of equilibrium structure. This work breaks through the limit of the complex electronic structure in supercell, providing an important reference for studying other magnetic vdW heterostructure.

**Keywords:** valleytronics, heterostructure, stacking order, band unfolding

**PACS:** 71.20.-b, 71.15.-m, 75.50.Pp

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220326

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874092), the Fok Ying-Tong Education Foundation, China (Grant No. 161005), and the Science Fund for Distinguished Young Scholars of Hunan Province, China (Grant No. 2021JJ10039).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhangwb@csust.edu.cn](mailto:zhangwb@csust.edu.cn)