

Li 掺杂少层 MoS₂ 的电荷分布及与石墨和氮化硼片的比较

陈鑫 颜晓红 肖杨

Charge distribution of Li-doped few-layer MoS₂ and comparison to graphene and BN

Chen Xin Yan Xiao-Hong Xiao Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 087102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.087102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles technique

物理学报.2015, 64(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

Mg₂Si 化合物在静水压下的电子输运性能研究

Electron transport properties of Mg₂Si under hydrostatic pressures

物理学报.2015, 64(7): 077103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077103>

B, P 掺杂 β-Si₃N₄ 的电子结构和光学性质研究

Electronic structures and optical properties of boron and phosphorus doped β-Si₃N₄

物理学报.2015, 64(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067102>

N/Cu 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 第一性原理研究

First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO₂

物理学报.2015, 64(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

MoSi₂ 薄膜电子性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic properties of MoSi₂ thin films

物理学报.2015, 64(4): 047102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

Li掺杂少层MoS₂的电荷分布及与石墨和氮化硼片的比较*

陈鑫 颜晓红 肖杨†

(南京航空航天大学应用物理系, 南京 210016)

(2014年10月9日收到; 2014年11月23日收到修改稿)

基于第一性原理计算, 研究了Li掺杂的少层(1—3层) MoS₂的电荷分布, 并与石墨片和BN片的电荷分布特征进行了比较. 与石墨片和BN片相同的是: 电荷转移的大部分只发生在Li与最靠近Li的第一层MoS₂之间. 然而, 第二层和第三层MoS₂也能获得10%的转移电荷, 而石墨片和BN片的第二层和第三层得不到2%的电荷. 结合静电能和功函数的分析可知, MoS₂、石墨片和BN片的电荷分布主要由层间的静电相互作用和功函数来决定. 这些研究结果对于揭示具有多层结构的电荷分布特征及其电子器件的设计提供了理论支持.

关键词: 电荷转移, 少层MoS₂, 层间静电作用, 功函数

PACS: 71.15.Mb, 61.72.U-, 73.20.-r

DOI: 10.7498/aps.64.087102

1 引言

自从2010年有关石墨烯的研究获得诺贝尔物理学奖以来, 具有特定对称性与拓扑结构的新型量子材料逐渐成为凝聚态物理的热点研究领域之一^[1-6]. 在这些材料中, 单层二硫化钼(MoS₂)由于在布里渊区内拥有不等价的“谷”结构以及“谷”极化效应, 已成为新兴的“谷电子学”的典型材料之一^[7-11]. 在基本物理机理的理解上, 由于单层MoS₂的特殊“谷”结构, 一系列新奇的电学和光学性质被预测并得到了实验验证, 如“谷”的旋光选择性^[12,13]. 另一方面, 在MoS₂器件的实现上, 相比于石墨烯, 由于MoS₂具有一定的带隙, 使其更适合于光电器件的制备. 目前, 基于MoS₂和WSe₂的场效应晶体管已经制备出来, 并表现出了较好的器件性能, 如高的电子迁移率和 I_{ON}/I_{OFF} 比等^[14-16]. 同时, 基于MoS₂的逻辑器件, 如逻辑门、随机存储器器和环形振荡器等, 也得以实现^[17,18].

对于MoS₂器件, 如何实现MoS₂与金属电极之间的良好的接触以得到合适的肖特基势垒一直都是人们关注的焦点. 在众多解决办法中, 掺杂是其中一类较为常用的方法. 目前, 人们已经能够实现MoS₂进行p型和n型掺杂, 并获得具有预期性能的器件^[19]. 在理论计算方面, Fang等^[20]计算了钾原子在单层MoS₂表面的掺杂以及电荷转移量等特征, 并与钾原子掺杂的石墨烯进行了比较; Dolui等^[21]研究了一系列金属与非金属元素(Br, I, Nb等)在单层MoS₂表面的掺杂位置、吸附能、磁性以及p型和n型掺杂.

这些单层MoS₂的掺杂计算对于理解p型和n型掺杂对MoS₂器件的影响提供了大量的理论依据. 然而, 对于解释少层(两层以上) MoS₂的掺杂实验, 这还远远不够. 主要不足在于如何弄清掺杂元素产生的转移电荷在不同片层的电荷分布. 以少层石墨烯为例, 计算表明^[22]: 碱金属掺杂贡献的一个电荷有可能分布在最靠近碱金属的那一层石墨片上. 对于少层MoS₂, 是否具有同样的电荷转移

* 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: NS2014073)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fryxiao@nuaa.edu.cn

特征? 相比于零带隙的石墨烯, MoS_2 拥有 1.8 eV 左右的带隙, 这一带隙的存在对于转移电荷在 MoS_2 电子态上的占据是有影响的. 鉴于这些问题, 本文采用第一性原理方法研究了碱金属 Li 掺杂的少层 MoS_2 , 着重研究了 Li 转移的电荷在不同片层上的分布, 并与 Li 掺杂少层石墨片和少层氮化硼的电荷转移特征进行了比较, 探讨了这三类具有不同功函数的材料在 Li 掺杂后的电荷分布特征.

2 研究方法 with 结构模型

为了获得 Li 掺杂 MoS_2 的结构和能带结构, 我们采用基于密度泛函理论的第一性原理软件包 VASP [23]. 在计算中, 采用投影缀加波近似, 截断能为 500 eV, k 点为 $5 \times 5 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 格子. 截断能和 k 点都是通过测试总能量随其的变化后获得的. 为了获得 Li 掺杂 MoS_2 层的电荷分布, 在结构优化之后, 采用 Bader 程序 [24] 计算了每一个原子拥有的电荷量.

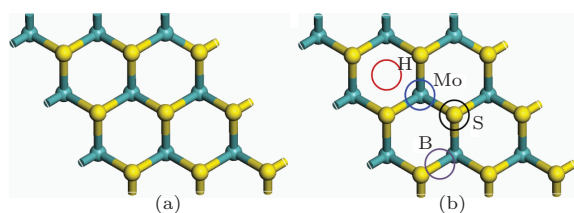


图 1 (网刊彩色) (a) 单层 MoS_2 片; (b) Li 的吸附位
Fig. 1. (color online) (a) Single layer MoS_2 ; (b) different adsorption sites of Li.

所有的原子均得到充分的弛豫, 每个原子上的力均小于 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$. MoS_2 的晶格常数为 3.13 \AA . 在面内方向, 除非特别指明, 未掺杂与 Li 掺杂的 MoS_2 结构均选取 (3×3) 表面原胞. 在垂直于表面的方向上, 为了避免与上下的镜像结构发生相互作用, 选取了 15 \AA 的真空层. 此外, 考虑了 Li 原子在 MoS_2 表面上的四种可能的吸附位: 1) Mo 原子正上方, 2) S 原子正上方, 3) 六边形中心的正上方, 4) Mo—S 键中心的正上方, 如图 1 所示. 为了决定 Li 原子在每一个吸附位置上的高度, 首先通过单点能计算得到了总能与高度的变化曲线. 在获得了曲线最低点所对应的高度后, 再对这一高度所对应的结构进行结构优化以获得最后的弛豫结构. 计算结果表明: Li 原子在 Mo 吸附位具有最小的总能量, 与最近的计算结果是一致的 [25]. 相比于 Mo 吸附位, 六边形吸附位在能量上要高 175 meV , S 吸附

位要更高, 达到 724 meV . Mo 吸附位的吸附高度为 2.98 \AA , 六边形吸附位的吸附高度为 1.60 \AA , S 吸附位则为 2.20 \AA .

3 计算结果与讨论

为了检验计算参数和结构参数的有效性, 图 2 给出了未掺杂的单层 $\text{MoS}_2(1 \times 1)$ 的能带结构. 对于单层 MoS_2 , 价带最高点和导带最低点均位于 K 点, 是直接带隙半导体, 这与间接带隙的块体 MoS_2 是很不一样的. 单层 MoS_2 的带隙大小为 1.85 eV , 要小于光谱测量的带隙 (1.90 eV). 这一计算结果与其他多个研究组的计算结果都极为符合 [25–29].

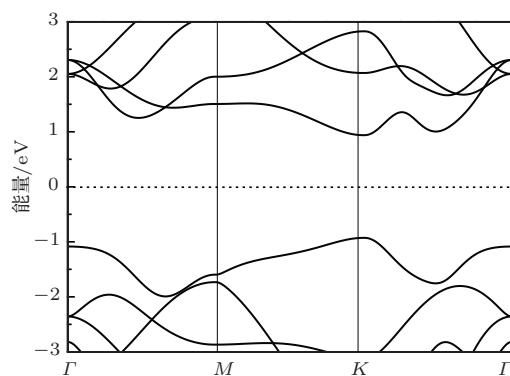


图 2 单层 (1×1) MoS_2 的能带结构

Fig. 2. Band structure of single layer (1×1) MoS_2 .

图 3 给出了未掺杂和 Li 掺杂的 1–3 层 $\text{MoS}_2(3 \times 3)$ 的能带结构. 先讨论未掺杂的情况 (图 3 上排). 相比于 (1×1) 的表面原胞, 由于最初的布里渊区的折叠, (3×3) MoS_2 的能带结构出现了“折叠”效应. 与其他的计算结果一致的是, 单层 MoS_2 是直接带隙半导体, 而双层和三层 MoS_2 是间接带隙半导体. 当 MoS_2 上吸附一个 Li 原子后 (图 3 下排), 由于 Li 原子转移电荷给 MoS_2 , 因此能带结构中费米面将向导带方向移动. 最终, 费米面与导带相交, 表明 Li 原子转移给 MoS_2 的电子将最终被未占据电子态占据. 此外, 也可以看到, 随着层数的增加, 相对于导带最低点, 费米面也逐渐上移, 但是幅度相对较小.

能带结构反映了费米面向导带移动, 间接表明了 Li 原子上的电荷转移给 MoS_2 . 为了定量地反映电荷转移, 我们采用 Bader 程序计算得到每一个原子拥有的电荷量. 通过与原子的价电子数相比, 可

以计算出每一个原子转移(接受或者给予)的电荷量. 然后, 对每一层内的所有 Mo 和 S 原子的电荷转移量求和, 即可得到每一层的电荷转移量. 在这里, (3×3) MoS₂ 的每一层拥有 9 个 Mo 原子和 18 个 S 原子. 在讨论 Li 掺杂的情况之前, 首先来探讨未掺杂的少层 MoS₂ 内的电荷转移. 由于层内 Mo—S 键较强的相互作用, 每一个 Mo 原子大约丢失 1.68 个电荷, 每一个 S 原子接受 0.84 个电荷. 当 MoS₂ 的层数由 1 层变为 3 层时, 层间的电荷转移相对较小, 这主要是由层间相互作用远小于层内相互作用所致.

当 Li 原子吸附在单层 MoS₂ 上时, 如表 1 所列, 这一 Li 原子几乎将最外层的 2s 电子全部转移给 MoS₂. 由于 S 原子较强的得电子能力, Li 转移过来

的大部分电荷被最靠近 Li 的 S 原子所接受. 与单层 MoS₂ 相同, 双层和三层 MoS₂ 接受了 Li 原子最外层的 2s 电子, 而且转移电荷大多位于最靠近 Li 的 S 原子. 但是, 也可以看到, 在双层和三层 MoS₂ 中, 远离 Li 原子的第二层和第三层均可以获得大约 10% 的转移电荷.

表 1 Li 掺杂单、双、三层 MoS₂ 的每一层的电荷转移量
Table 1. Each layer charges of Li-doped single, double and triple layer MoS₂.

	单层/e	双层/e	三层/e
Li 原子	0.99	1.00	0.99
第一层 MoS ₂	-0.99	-0.88	-0.79
第二层 MoS ₂		-0.12	-0.10
第三层 MoS ₂			-0.10

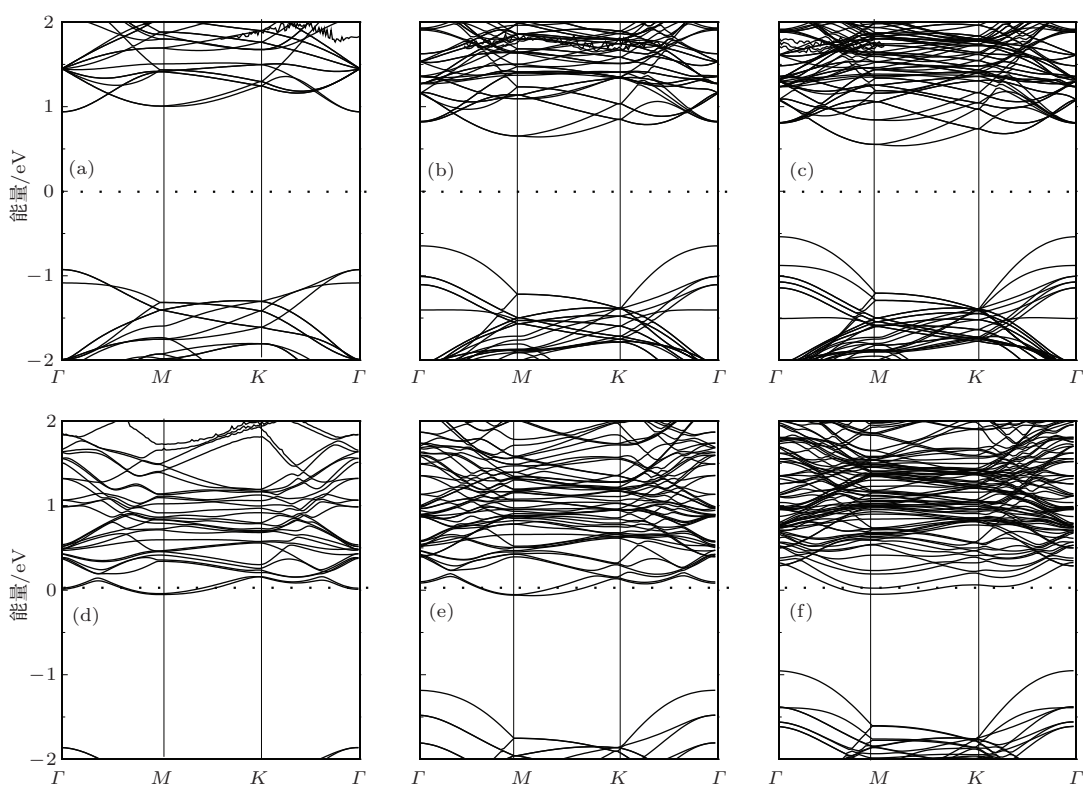


图 3 单层、双层、三层 (3×3) MoS₂ 的未掺杂(上部)和掺杂(下部)的能带结构 (a), (d) 单层; (b), (e) 双层; (c), (f) 三层

Fig. 3. Band structure of (a), (d) single layer, (b), (e) double layer, (c), (f) triple layer MoS₂ without (upper panel) or with (lower panel) Li doping.

由于在实验中可能存在的缺陷或温度的影响, Li 也可能吸附在除了 Mo 吸附位之外的位置, 探讨 S 和六边形吸附位上的电荷转移也是极为有趣的问题. 表 2 列出了 Li 在单层和双层(三层的结果类似) MoS₂ 的 Mo, S 和六边形吸附位的电荷转移. 相比于 Mo 吸附位, 六边形吸附位和 S 吸附位的电荷

转移与 Mo 吸附位的结果非常类似, 即, 第一层拥有大部分转移电荷, 第二层拥有大约 10% 的转移电荷. 因此, 吸附位的不同对于 Li-MoS₂ 系统的电荷转移影响较小.

为了弄清 Li 掺杂 MoS₂ 的电荷分布机理, 我们通过研究 Li 掺杂少层石墨片和 BN 片层的电荷

分布, 从这一类具有多层结构的掺杂的共性和差异中揭示 MoS₂ 的电荷分布规律. 这三类材料在结构上具有共性, 都具有层状结构, 而且层间相互作用较弱. 但不同的是, 石墨片是零带隙,

MoS₂ 的带隙为 1.85 eV, BN 的带隙约为 4.5 eV. 石墨片和 BN 片的掺杂计算与 MoS₂ 大致相同, 所得结构参数和能带结构与其他计算结果能够较好地符合 [22].

表 2 吸附位对于 Li 掺杂 MoS₂ 电荷转移量的影响
Table 2. Effect of adsorption site on charges of Li-doped single and double layer MoS₂.

	Mo 吸附位		六边形吸附位		S 吸附位	
	单层/e	双层/e	单层/e	双层/e	单层/e	双层/e
Li 原子	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98	0.98
第一层	-0.99	-0.88	-0.99	-0.89	-0.98	0.85
第二层	—	-0.12		-0.11		0.13

表 3 Li 掺杂单、双、三层石墨片的每一层的电荷转移量
Table 3. Each layer charges of Li-doped single, double and triple layer grapheme.

	单层/e	双层/e	三层/e
Li 原子	0.93	0.93	0.93
第一层石墨片	-0.93	-0.92	-0.91
第二层石墨片		-0.01	-0.01
第三层石墨片			-0.01

表 4 Li 掺杂单、双、三层 BN 片的每一层的电荷转移量
Table 4. Each layer charges of Li-doped single, double and triple layer BN.

	单层/e	双层/e	三层/e
Li 原子	0.27	0.15	0.12
第一层 BN	-0.27	-0.14	-0.11
第二层 BN		-0.01	-0.01
第三层 BN			0

表 3 给出了 Li 掺杂石墨片的每一层的电荷转移量. 对于单层石墨片, 与 MoS₂ 一样, Li 将外层的一个电子几乎完全转移给石墨片. 对于双层和三层石墨片, 转移的电荷主要位于最靠近 Li 的石墨片上, 只有不到 2% 的电荷被转移到第二层或者第三层上.

表 4 给出了 Li 掺杂 BN 片的电荷转移情况. 与 MoS₂ 片和石墨片所不同的是: 第一, Li 原子仅仅转移了外层电子的不到 30% 的电荷给 BN 片, 而 MoS₂ 和石墨片接受了 Li 外层电子的全部电荷; 其次, 随着 BN 层数的增加, Li 转移的电荷逐渐减小, 从 27% 减小到 16% 并继续减小到三层的 12%. 与石墨片相同的是, 电荷转移仅仅发生在 Li 与最靠近

Li 的 BN 层上, 远离 Li 的第二层和第三层上仅有极少的转移电荷.

通过与石墨片和 BN 片的比较, 可以看到 MoS₂ 与二者既有相同之处, 也有不同的地方. 相同的是, 转移电荷的大部分都分布在靠近 Li 的那一层上. 不同的是, 相比于石墨片, 转移电荷的大约 10% 可以分布在 MoS₂ 的第二层, 甚至于第三层, 然而石墨片的第三层只有不到 1% 的电荷分布. 相比于 BN 片, Li 几乎把最外层的 2s 电子贡献给了 MoS₂, 而且单、双、三层是一样的. 然而 BN 片层只能从 Li 原子获得小于 30% 的转移电荷, 而且随着层数的增加转移电荷逐渐降低.

首先, 我们来探讨 Li 掺杂 MoS₂、石墨片和 BN 片的共同特征: 大部分电荷转移给最靠近 Li 的那一层. 这一共性可以从层间的静电相互模型 [22] 来进行解释, 适合于具有层状结构的电荷分布的定性描述. 在这一模型中, Li, C, BN 或 MoS₂ 片层均被假定为无限大带电层. 以 Li 掺杂双层为例, 如图 4(a) 所示, 体系包含三个带电层 (Li 原子层和两个 C 片层), 空间可分为四个区域, 即图 4 所示的 I, II, III 和 IV 区. 基于电磁学理论, 无限大带电层在空间激发的电场垂直于片层且均匀, 大小为 $E = \frac{q}{2S\epsilon_0}$, q 为层内的电荷量, S 为表面积, ϵ_0 为真空介电常数. 假定 Li 层上带电量 $+q$, 第一层和第二层的带电量分别是 $-q_1$ 和 $-q_2$. 由于电荷守恒, 则有 $q = q_1 + q_2$. 总的静电能可以写为 $E^{es} = \sum_i \frac{1}{2} \epsilon_0 E_i^2 V_i$ ($i = I, II, III, IV$), 其中 E_i 和 V_i 分别是第 i 个区域的电场强度与体积. 每一区域的电场强度均由三个原子层产生的电场强度的叠加获得. 将电场强度代入总的静电能, 可以得到总

的静电能为

$$E^{es} = \frac{1}{8S^2\epsilon_0} [(q - q_1 - q_2)^2 V_I + (q + q_1 + q_2)^2 V_{II} + (q - q_1 + q_2)^2 V_{III} + (q - q_1 - q_2)^2 V_{IV}] = \frac{1}{2S^2\epsilon_0} (q^2 V_{II} + q_2^2 V_{III}), \quad (1)$$

其中, q, q_1, q_2 前的正负号主要来自于带正(负)电的无限大带电层的电场垂直于平面向外(内). 从静电能的表达式可以确定, 当Li转移电荷 q 给片层时, 转移给第一层和第二层主要由所导致的静电能是否最小来决定. 从以上的静电能表达式可以看出: 当Li转移的电荷 q 一定时, 静电能最小必须要求 $q_2 = 0$ 或 $q = q_1$, 也就是远离Li的第二层获得的电荷必须为0.

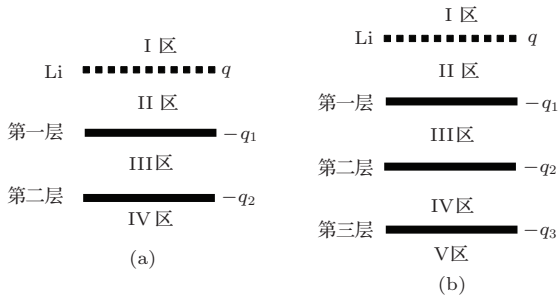


图4 Li掺杂(a)双层和(b)三层结构的无限大带电层的结构示意图

Fig. 4. Schematic diagram of parallel-plate capacitor for Li doped (a) double layer and (b) triple layer.

除了图4(a)的双层模型外, 上述静电能计算也可用于三层模型. 如图4(b)所示, 整个结构由四个带电层和五个带电区域组成, 每一层的电荷为 $+q, -q_1, -q_2, -q_3$, 且电荷守恒 $q = q_1 + q_2 + q_3$. 求出每个带电层产生的电场强度和每个区域的总电场强度, 即可求得静电能为

$$E^{es} = \frac{1}{8S^2\epsilon_0} [(q - q_1 - q_2 - q_3)^2 V_I + (q + q_1 + q_2 + q_3)^2 V_{II} + (q - q_1 + q_2 + q_3)^2 V_{III} + (q - q_1 - q_2 + q_3)^2 V_{IV} + (q - q_1 - q_2 - q_3)^2 V_V] = \frac{1}{2S^2\epsilon_0} [q^2 V_{II} + (q - q_1)^2 V_{III} + q_3^2 V_{IV}], \quad (2)$$

表达式中每一项均大于零. 当Li转移的电荷 q 一定时, 静电能要取最小值, q_1, q_2, q_3 的分布须满足

$q_1 = q, q_2 = 0, q_3 = 0$. 也就是说, 电荷转移仅发生在Li和最靠近Li的那一层之间. 因此, Li掺杂石墨片、BN和MoS₂的电荷分布的共性主要取决于这些材料的层状结构特征以及层间的静电相互作用.

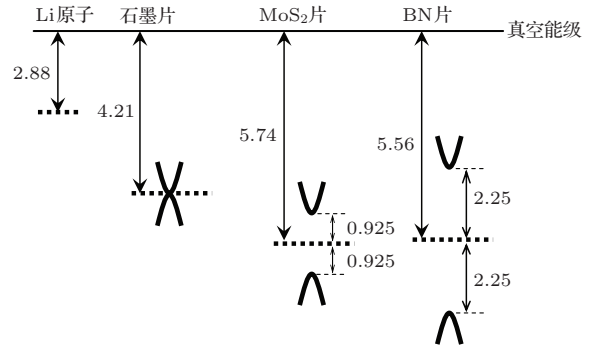


图5 Li原子、石墨片C、MoS₂和BN单层(均为未掺杂时)的费米面(点虚线)、功函数(粗箭头左边的数值)、价带(下抛物线)、导带(上抛物线)、价带顶和导带底相对费米面的距离(细箭头右边数值). 图中的数值经计算得到, 而上、下抛物线为价带和导带的示意图

Fig. 5. Fermi level (dotted line), work function (number on the left of arrow), valence band (downward parabola), conduction band (upward parabola), distance between valence/conductance band and Fermi level (number on the right of arrow) of pristine Li atom, single layer graphene, MoS₂ and BN.

其次, 石墨片、MoS₂和BN片层的Li掺杂的电荷转移量也表现出不同的特征: 零带隙的石墨片和1.85 eV带隙的MoS₂接受了Li原子的全部2s电子, 而带隙为4.5 eV的BN却只能接受不到30%的电荷转移. 这一结果表明: 体系的电子结构对于电荷转移也有重要的影响. 接下来, 我们通过计算Li原子、石墨片、MoS₂和BN的单层结构的功函数、费米面以及导带底和价带顶的位置, 如图5所示, 来分析三类材料的接受电荷的能力. 这里, 功函数主要是通过计算每一结构的静电势分布来获得, 如图6(a)所示, 真空区的静电势与费米能级的差异即为功函数. 此外, 由于费米能级一般应该位于禁带的中间, 我们将费米面直接移动到禁带的中间, 如图6(b)和图6(c)所示. 石墨片的功函数约为4.21 eV, 而Li原子的功函数为2.88 eV, 显然, Li原子将很容易向石墨片的未占据的导带转移电荷. 对于MoS₂而言, 其功函数为5.74 eV, 而由于MoS₂带隙较小, 导带底比Li原子的费米面低1.935 eV, 因此Li原子的电荷也能转移给MoS₂. 对于BN而言, 其功函数与MoS₂相当, 但带隙更大, 导带底的位置比MoS₂高约1.3 eV. 当然, 如果考虑到Li原

子吸附之后使静电势降低^[30,31], BN的导带底可能会有所下降. 尽管如此, 通过比较这三类材料的功函数, 可以看到, 由于BN的带隙较大, 导带位置相对要高一些, Li原子向BN的导带转移电荷比石墨片和MoS₂要更困难, 因而BN很难从Li原子获得大量电荷.

从以上分析可以看到: 层间静电相互作用与功函数是决定Li掺杂石墨片、MoS₂和BN片的电荷分布的两个重要因素, 并且很好地解释了计算结果. 但是, 也要看到可能还存在一些其他的因素会影响电荷分布. 首先, 在考虑层间静电相互作用时, Li原子与片层均被假定为均匀带电的无限大带电平面, 而带电的不均匀性并未得到充分的考虑. 第二, 对于MoS₂, 每一层实际上包含了两个S原子层和一个Mo原子层, Mo-S与S-S原子层之间均存在较强的相互作用, 这些相互作用可能也将改变电荷

分布. 例如, MoS₂的第二层和第三层均能够获得大约10%的转移电荷可能来源于Mo-S和S-S原子层的相互作用. 第三, 在考虑不同带隙的材料Li掺杂时, 假定了电荷转移引起了费米面的刚性移动. 然而, 能带结构计算表明, 在掺杂时, 费米面并不完全是刚性移动的, 主要受到体系结构、掺杂的位置以及周围环境的影响. 第四, 大量的计算结果表明, 半导体掺杂可能会在带隙内产生杂质带, 从而更有利于电子态的占据. 最后, 在石墨片、MoS₂和BN片等具有层状结构的材料中, 会存在一类特殊的电子态: 近自由电子态, 并拥有自由电子的 $E-k$ 关系^[32-34]. 更有趣的是, 近自由电子态的位置会随着电荷转移量的增加而逐渐下移. 因此, 对于较大带隙的材料, 当电荷转移较大时, 转移电荷可能会占据近自由电子态, 这些因素将是未来的研究内容之一.

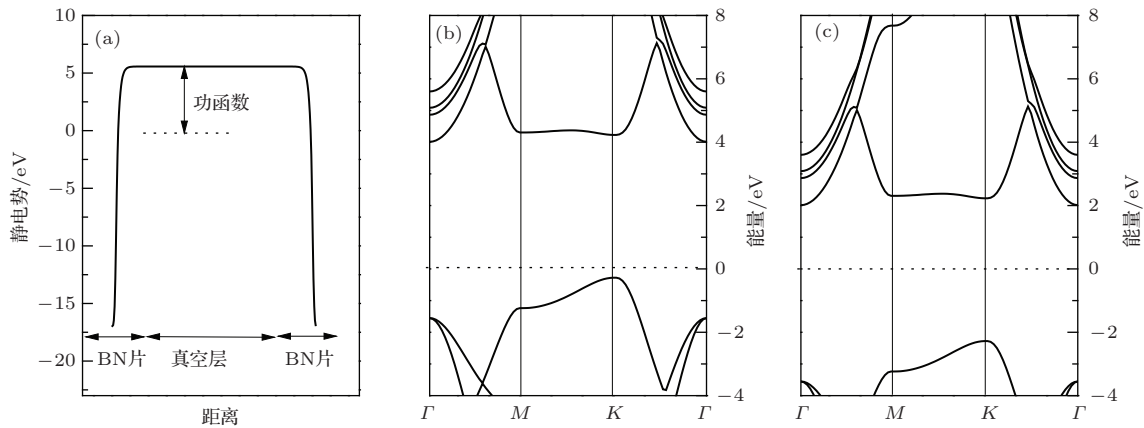


图6 (a) BN片的静电势, 横坐标表示沿垂直于BN平面方向的距离, 右边的BN为左边BN的镜像; (b) 单层未掺杂BN片的能带结构; (c) 同(b), 但是费米面被移动到带隙的中间.

Fig. 6. (a) Electrostatic potential of single layer BN as a function of distance relative to BN, the right BN is the image of the left BN; (b) band structure of single layer undoped BN; panel (c) is the same as panel (b), but the Fermi level is shifted to the middle of band gap.

本文的研究不仅揭示了具有多层结构的材料的碱金属掺杂的电荷分布机理, 也对于设计基于这些材料的电子器件提供了有益的帮助. 例如, 除了MoS₂、石墨和BN片层之外, 还存在其他的一些层状结构, 如硅烯、锗烯、WS₂片层等, 当对其进行掺杂以调制电子性能时, 如肖特基势垒的调节、迁移率的调节等, 电荷分布可能将拥有类似的特征. 此外, 在实验中一般都是将这些层状结构生长在某些基底上, 而这些基底有可能是电荷的受主或施主. 在这种情况下, 体系将拥有两个电荷源: 上面的碱金属和下面的基底, 此时的电荷分布是否还决定

于层间静电相互作用和功函数还有待于进一步的研究.

4 结 论

基于第一性原理计算, 本文研究了Li掺杂的少层(1—3层) MoS₂的电荷分布, 并与石墨片和BN片的电荷分布特征进行了比较. 对于石墨片、MoS₂和BN片, Li最外层的2s电子主要转移到最靠近Li的MoS₂上. 但是, 远离Li的第三层MoS₂也能够获得10%左右的转移电荷, 而石墨片和BN片的第

三层几乎不能够获得电荷. 与石墨片和MoS₂片明显不同的是, BN片仅仅获得了不到30%的电荷转移, 且随着层数的增加而逐渐减少. 通过分析静电能和三类材料的功函数, 可以确定这些掺杂层状结构的电荷分布主要决定于层间的静电相互作用和材料的功函数. 同时, 也提出了除了上述两类机理之外的其他影响电荷分布的因素, 还有待于进一步的研究. 这些计算结果对于理解实验结果和器件设计提供了理论支持.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Song C L, Yang Z H, Su T, Wang K K, Wang J, Liu Y, Han G R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057101
- [3] Feng Q, Yue Y X, Wang W H, Zhu H Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 043101
- [4] Li K, Yang W, Wei J L, Du S W, Li Y T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047103
- [5] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [6] Liu H, Liu Y, Zhu D 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3335
- [7] Xiao D, Liu G, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [8] 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
- [9] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X 2012 *Nat. Nano* **7** 490
- [10] Zeng H, Liu G, Dai J, Yan Y, Zhu B, He R, Xie L, Xu S, Chen X, Yao W, Cui X 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [11] Pan H, Zhang Y W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 7280
- [12] Liu Q J, Zhang N C, Liu F S, Liu Z T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047101
- [13] Qiu H, Xu T, Wang Z, Ren W, Nan H, Ni Z, Chen Q, Yuan S, Miao F, Song F, Long G, Shi Y, Sun L, Wang J N, Wang X R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2642
- [14] Kim S, Konar A, Hwang W S 2012 *Nat. Commun.* **3** 1011
- [15] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nano* **6** 147
- [16] Lembke D, Kis A 2012 *ACS Nano* **6** 10070
- [17] Wang H, Yu L, Lee Y H, Shi Y, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674
- [18] Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9934
- [19] Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A 2012 *Nano Lett.* **12** 3788
- [20] Fang H, Tosun M, Seol G, Chang T C, Takei K, Guo J, Javey A 2013 *Nano Lett.* **13** 1991
- [21] Dolui K, Rungger I, Pemmaraju C D, Sanvito S 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075420
- [22] Lu D, Xiao Y, Yan X H, Yang Y R 2011 *Chem. Phys. Lett.* **4** 263
- [23] Kresse G, Furthmuller 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [25] Chang J, Larentis S, Tutuc E, Register L, Banerjee S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 141603
- [26] Li Z L, Cheng X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046201
- [27] Cao J, Cui L, Pan J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 187102 (in Chinese) [曹娟, 崔磊, 潘靖 2013 物理学报 **62** 187102]
- [28] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037103 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2013 物理学报 **62** 037103]
- [29] Liu J, Liang P, Shu H B, Shen T, Xing S, Wu Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117101 (in Chinese) [刘俊, 梁培, 舒海波, 沈涛, 邢淞, 吴琼 2013 物理学报 **62** 117101]
- [30] Giovannetti G, Khomyakov P, Brocks G, Karpan V, Brink J, Kelly P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803
- [31] Bokdam M, Brocks G, Katsnelson M, Kelly P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085415
- [32] Zhao S, Li Z, Yang J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 13313
- [33] Zhao J J, Buldum A, Han J, Lu J P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1706
- [34] Rubio A, Miyamoto Y, Blase X, Cohen M L, Louie S G 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4023

Charge distribution of Li-doped few-layer MoS₂ and comparison to graphene and BN*

Chen Xin Yan Xiao-Hong Xiao Yang[†]

(Department of Applied Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(Received 9 October 2014; revised manuscript received 23 November 2014)

Abstract

According to first-principles calculation, we study the charge distribution of Li-doped few-layer (1–3 layers) MoS₂ and compare it with the results of graphene and BN. It is found that the stable adsorption sites of Li are the top (Mo) site for MoS₂ layer, and the hexagonal center for graphene and BN layers. Band structures of pristine MoS₂ show that single-layer MoS₂ is a direct band gap semiconductor while few-layer MoS₂ is an indirect one. As MoS₂ is doped, the Fermi level will shift to the conduction band, indicating a charge transfer between Li and MoS₂. The charge transfer takes place mostly between Li and the topmost MoS₂ layer, which is very similar to that happening between graphene and BN. However, the second and third layer of MoS₂, which are far from Li, can acquire about 10% of transferred charges. In contrast, the second and third layer obtain no more than 2% of charges for graphene and BN. Based on the electrostatic theory, we derive for both double and triple layers the formulas of electrostatic energy, which show clearly that only charge transfer between Li and the topmost layer will give the lowest electrostatic energy. Moreover, we calculate the work functions of pristine MoS₂, graphene and BN, and find that, despite similar work functions of MoS₂ and BN, the larger band gap of BN will make charge transfer between Li and BN harder. The analyses of electrostatic energy and work function show that the charge distribution is dominated by both interlayer electrostatic interaction and work function of material. It is expected that the above results could be helpful for doping layered structures and designing devices.

Keywords: charge transfer, few-layer MoS₂, interlayer electrostatic interaction, work function

PACS: 71.15.Mb, 61.72.U–, 73.20.–r

DOI: 10.7498/aps.64.087102

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. NS2014073).

† Corresponding author. E-mail: fryxiao@nuaa.edu.cn