

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

郭丽娟 胡吉松 马新国 项炬

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS₂/graphene heterostructure

Guo Li-Juan Hu Ji-Song Ma Xin-Guo Xiang Ju

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 097101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190020

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>

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

二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究

Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS₂/graphene heterostructure

物理学报. 2017, 66(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.087101>

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报. 2015, 64(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187101>

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide

物理学报. 2018, 67(21): 217803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181337>

BixBa1-xTiO3电子及能带结构的第一性原理研究

First principle study of electron and band structure of BixBa1-xTiO3

物理学报. 2018, 67(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172644>

不同组分厚度比的LaMnO3/SrTiO3异质界面电子结构和磁性的第一性原理研究

First-principles study of the electronic properties and magnetism of LaMnO3/SrTiO3 heterointerface with the different component thickness ratios

物理学报. 2016, 65(7): 077301 <https://doi.org/10.7498/aps.65.077301>

Ni与钇稳定的氧化锆(111)表面相互作用以及界面活性的第一性原理研究

The first-principles study on the interaction of Ni with the yttria-stabilized zirconia and the activity of the interface

物理学报. 2016, 65(6): 068201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.068201>

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*

郭丽娟^{1)2)†} 胡吉松³⁾ 马新国³⁾ 项炬^{1)2)‡}

1) (长沙医学院基础医学院, 长沙 410219)

2) (长沙医学院, 新型药物制剂研发湖南省重点实验室培育基地, 长沙 410219)

3) (湖北工业大学理学院, 武汉 430068)

(2019年1月4日收到; 2019年3月10日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了二硫化钨/石墨烯异质结的界面结合作用以及电子性质, 结果表明在二硫化钨/石墨烯异质结中, 其界面相互作用是微弱的范德瓦耳斯力. 能带计算结果显示异质结中二硫化钨和石墨烯各自的电子性质得到了保留, 同时, 由于石墨烯的结合作用, 二硫化钨呈现出 n 型半导体. 通过改变界面的层间距可以调控二硫化钨/石墨烯异质结的肖特基势垒类型, 层间距增大, 肖特基将从 p 型转变为 n 型接触. 三维电荷密度差分图表明, 负电荷聚集在二硫化钨附近, 正电荷聚集在石墨烯附近, 从而在界面处形成内建电场. 肖特基势垒变化与界面电荷流动密切相关, 平面平均电荷密度差分图显示, 随着层间距逐渐增大, 界面电荷转移越来越弱, 且空间电荷聚集区位置向石墨烯层方向靠近, 导致费米能级向上平移, 证实了肖特基势垒随着层间距的增加由 p 型接触向 n 型转变. 本文的研究结果将为二维范德瓦耳斯场效应管的设计与制作提供指导.

关键词: 异质结, 能带结构, 肖特基接触, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.68.20190020

1 引言

二维材料作为一类新兴的材料, 其独特的电学、光学、化学和力学等性能有望用于下一代光电和纳米电子等功能器件^[1-4]. 石墨烯是最早发现的二维材料, 它是由六边形的碳原子构成, 具有非常多的优异性质, 如高的比表面积、高杨氏模量、高电子迁移率、非常好的热导率等^[5-7], 但是石墨烯的零带隙严重制约了其在电子器件领域的应用, 尤其体现在逻辑电路中. 与石墨烯不同的是, 二维过

渡金属硫化物 (TMDs) 的化学式是 MX_2 , M 指过渡金属元素 (例如: 钼、钨、铌、铪、钛), X 指硫族元素 (例如: 硫、硒、碲). 通常, 单层 TMD 呈现一种 $X-M-X$ 的三明治结构. TMDs 材料具有带隙性质可控^[8] (单层为直接带隙, 多层为间接带隙), 带隙大小可调 (从多层 MoS_2 的 1.2 eV 到单层 MoS_2 的 1.8 eV) 的性质, 极大地弥补了石墨烯零带隙的不足. 作为二维材料中后起之秀的二硫化钨, 以其强轨道自旋偶合、能带分裂、非线性以及高敏感性^[9-11] 等一系列独特的性质受到了学者的广泛关注. 单层二硫化钨 (带隙为 1.98 eV) 因其较宽的直

* 湖南省教育厅重点项目和青年项目 (批准号: 17A024, 17B034)、新型药物制剂研发湖南省重点实验室培育基地 (批准号: 2016TP1029) 和长沙市杰出创新青年培养计划项目 (批准号: kq1802024) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lisa690544@163.com

‡ 通信作者. E-mail: xiang.ju@foxmail.com

接带隙、高的电子迁移率和光致发光量子产率等^[12-14]特性在半导体光电子和微/纳电子器件中具有很高的应用潜力,并且,近年对于合成高质量的二硫化钨也有很大进展. 2016年, Majmaah 大学^[15]的研究者利用化学掺杂的方法制备了具有良好光电性能的 n 型二硫化钨场效应晶体管; 2018年, 封伟教授课题组^[16]通过控制调控硫源的引入时间和钨源与生长基板之间的距离, 成功制备合成出了大尺寸高质量的单层三角形二硫化钨单晶片, 在常温常压环境下, 二硫化钨的场效应迁移率可达 $37.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 开关比为 10^6 ; 在低温低压下, 二硫化钨的场效应迁移率可达 $50.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 开关比为 10^7 . 该项研究结果为单层二硫化钨单晶片广泛应用于二维电子器件打下了良好的基础, 这对于光电器件性能的提高有很重要的研究意义.

二维 TMD 可以和各种二维材料结合形成异质结, 并且晶格失配一般比较小. 因此, 层状的二维 TMD 和其他二维材料形成的异质结是构建新一代纳米电子器件的基石. 而理想二维材料层间的耦合动力学是设计性能更好的范德瓦耳斯异质结器件的关键. 研究表明^[17]电荷往往在异质结层间区域拥有超快迁移速率, 同时层间的载流子的寿命比层内载流子寿命多了一个数量级, 长载流子寿命意味着器件拥有巨大的光电导增益. 因此, 通过人为地设计二维异质结的层间结构可以构造出性能优异的超薄光电器件, 并且, 无论是实验上还是理论上, 构建二维范德瓦耳斯异质结是时下非常新颖的方法之一. 如石墨烯/二硫化钨^[18,19]、石墨烯/六角氮化硼^[20,21]、石墨烯/硅^[22,23]和石墨烯/磷烯^[24]等二维范德瓦耳斯异质结, 不但不破坏二维材料固有的电子特性, 还能得到新的电子特性.

当前二硫化钨基异质结的研究已成为热点之一. 有理论研究报道了^[25]外加电场对二硫化钨和石墨烯异质结的肖特基势垒的调控, 施加外电场不但可以将其由 n 型肖特基接触调控为 p 型肖特基接触, 而且还可以进一步调控为欧姆接触. 2017年, 牛津大学 Warner 教授课题组^[26]研究出了一种基于石墨烯与二硫化钨/二硫化钼异质结堆叠的包含三种二维材料的光电器件, 成功地克服了传统光刻技术所带来的困难. 该器件结构有效地利用了二硫化钨和二硫化钼的层间电荷转移特性, 其响应度比二硫化钨和二硫化钼单层器件高出两个数量级, 达到 $10^3 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, 同时具有高达 3×10^4 的光电

导增益. 值得注意的是异质结间的电荷转移有利于改善场效应管的类型, 最近文献^[27]报道了二硫化钨/石墨烯异质结界面结合作用对其界面电荷分布的影响, 而对于二硫化钨/石墨烯异质结之间的界面电荷分布以及载流子迁移率的物理机理报道较少. 另外, 二维异质结结构的界面间距对其电子性质也有重要的影响. 大量理论研究表明, 黑磷/石墨烯^[28]、二硫化钨/石墨烯^[29]异质结肖特基势垒类型可以通过改变层间距来调控, 使肖特基接触类型从 n 型到 p 型发生转变, 而二硫化钨/石墨烯异质结界面层间距对其电子性质的影响目前尚未见有关讨论.

为此, 我们建立了晶格匹配程度较高的二硫化钨/石墨烯异质结界面模型, 采用基于第一性原理的密度泛函理论研究了其界面结合作用以及其对电子性质的影响, 讨论了不同层间距对肖特基接触类型的调控. 该研究结果对未来基于范德瓦耳斯作用的场效应晶体管的设计和制造具有重要意义.

2 模型和计算方法

本文研究对象为二硫化钨/石墨烯的异质结, 为了讨论二硫化钨/石墨烯异质结的晶格匹配, 建立了两种单层二硫化钨/石墨烯结构匹配模型, 具体是在二硫化钨衬底上放置石墨烯, 异质结超胞匹配模型分别由 $3 \times 3 \times 1$ 的单层二硫化钨与 $4 \times 4 \times 1$ 的石墨烯超胞组成 (图 1(a)) 和 $4 \times 4 \times 1$ 的单层二硫化钨与 $5 \times 5 \times 1$ 的石墨烯超胞组成 (图 1(b)), 片层模型真空层厚度均选为 15 \AA . 在构建异质结之前, 首先对具有六方晶系的二硫化钨单胞 (空间点群: P_{63}/mmc) 采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法优化了几何结构, 所得晶格常数为 $a = b = 3.178 \text{ \AA}$, 同样方法对石墨烯单胞优化后所得晶格常数为 $a = b = 2.457 \text{ \AA}$, 与实验值相差很小^[12,30], 异质结模型是在此基础上进行扩胞建立的.

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算程序包 CASTEP^[31]和平面波超软赝势^[32]方法对二硫化钨/石墨烯异质结界面的结合作用以及电子性质进行了研究. 采用 GGA-PBE 方法来描述电子交换和关联作用, 层间的范德瓦耳斯作用力采用了 Tkatchenko-Scheffler (TS) 色散加以修正^[33], 描述离子实和价电子之间的相互作用时, 选取的价电

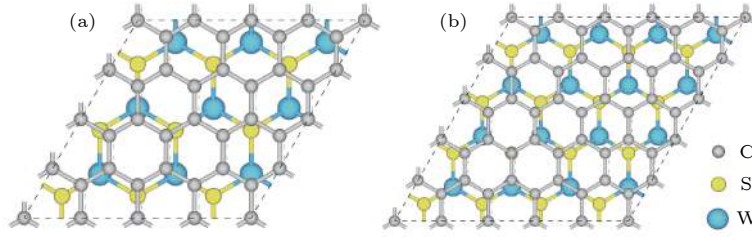


图 1 单层二硫化钨/石墨烯异质结匹配模型的顶视图 (a) 单层二硫化钨 $3 \times 3 \times 1$ 超胞与石墨烯 $4 \times 4 \times 1$ 超胞的匹配模型; (b) 单层二硫化钨 $4 \times 4 \times 1$ 超胞与石墨烯 $5 \times 5 \times 1$ 超胞的匹配模型

Fig. 1. Top views of two match configurations of monolayer WS_2 /graphene heterostructure: (a) Match configuration between $3 \times 3 \times 1$ lateral periodicity of monolayer WS_2 sheet and $4 \times 4 \times 1$ lateral periodicity of graphene; (b) match configuration between $4 \times 4 \times 1$ lateral periodicity of monolayer WS_2 sheet and $5 \times 5 \times 1$ lateral periodicity of graphene.

子组态分别为 W $5d^46s^2$, S $3s^23p^4$, C $2s^22p^2$, 体系布里渊区采用 $5 \times 5 \times 1$ 的 k 点^[34] 空间网格, 平面波截断能采用 400 eV, 自洽收敛精度设为 5.0×10^{-5} eV/atom, 原子间的力场收敛精度设为 0.05 eV/nm, 最大应力设为 0.02 GPa, 最大位移不超过 5×10^{-4} nm, 模型进行几何结构优化时均采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法完成。

3 结果与讨论

3.1 结构与稳定性

基于图 1 建立了两种物理模型, 为了研究二硫化钨/石墨烯异质结晶格匹配情况, 分别计算了两种模型中二硫化钨/石墨烯之间的晶格失配率, 设定优化后异质结的平衡晶格常数为 a' , 单层二硫化钨的超胞晶格常数为 a_1 , 石墨烯超胞晶格常数为 a_2 , 则晶格失配率可以定义为 $\sigma = (a_1 - a_2)/a_1$, 由此式得到图 1 中两种异质结匹配形式的晶格失配率分别为 3.04% 和 2.89%, 两种不同模型对应的异质结不匹配的程度相差很小, 为 0.15%。

此外, 还计算了晶格失配能, 以确定哪一种异质结构更稳定。在这里, 晶格失配能^[35] 被定义为

$$\Delta E_{\text{mismatch}} = E(\text{WS}_2)_{a'} + E(\text{graphene})_{a'} - E(\text{WS}_2)_{a_1} - E(\text{graphene})_{a_2}, \quad (1)$$

其中, $E(\text{WS}_2)_{a'}$ 和 $E(\text{graphene})_{a'}$ 分别为 -22436.696 , -4964.803 eV, 表示石墨烯和单层二硫化钨的超胞晶格常数 $a' = 9.741$ Å 时的总能量; $E(\text{WS}_2)_{a_1}$ 为 -22437.096 eV, 表示单层二硫化钨晶格常数 $a_1 = 9.534$ Å 时的总能量; $E(\text{graphene})_{a_2}$ 为 -4964.995 eV, 表示石墨烯晶格常数 $a_2 = 9.828$ Å 时的总能量。

由 (1) 式获得两种异质结匹配形式的 $\Delta E_{\text{mismatch}}$ 分别为 7.21 和 7.12 meV/Å². 可见两者晶格失配能的值相差也很小, 其差值为 0.09 meV/Å². 综合上述两种模型得到的异质结失配率和失配能值均相差很小, 为了节省计算资源, 这里我们选用原子数量更少的模型, 即 $3 \times 3 \times 1$ 的二硫化钨超胞和 $4 \times 4 \times 1$ 的石墨烯超胞组成的异质结进行后面的性质计算。

为了说明异质结层间相互作用, 对 $3 \times 3 \times 1$ 的二硫化钨晶胞和 $4 \times 4 \times 1$ 的石墨烯晶胞组成的异质结进行了结构优化. 计算结果表明, 3.42 Å 为最稳定的层间距. 这个数值远远大于 C 原子和 S 原子的共价半径之和, 说明异质结层间存在范德瓦耳斯相互作用, 而不是共价相互作用. 同时, 我们也计算了此层间距下异质结的结合能, 异质结的界面结合能可以表示为

$$E_{\text{form}} = E(\text{WS}_2/\text{graphene}) - E(\text{WS}_2) - E(\text{graphene}), \quad (2)$$

其中 $E(\text{WS}_2/\text{graphene})$, $E(\text{graphene})$, $E(\text{WS}_2)$ 分别为 -27403.517 , -4964.803 和 -22436.696 eV, 它们分别对应弛豫二硫化钨/石墨烯异质结、石墨烯和单层二硫化钨在晶格常数 $a' = 9.741$ Å 时的总能量. 计算得到的结合能为 -24.6 meV/Å², 说明二硫化钨与石墨烯之间存在一定的结合作用, 使其可以形成较为稳定的异质结, 而层间范德瓦耳斯作用力大小是由晶格失配能与界面结合能绝对值之和决定, 其公式为

$$\Delta E_{\text{vdw}} = |\Delta E_{\text{mismatch}}| + |E_{\text{form}}|, \quad (3)$$

所得结果为 31.8 meV/Å². 这个数值与之前计算的范德瓦耳斯力接近^[36,37], 表明二硫化钨/石墨烯异质结之间的作用力是微弱的范德瓦耳斯力。

3.2 能带结构

异质结的界面相互作用会直接影响电子性质,因此计算了异质结能带结构,图2分别为单层二硫化钨、石墨烯和二硫化钨/石墨烯异质结的能带结构.

从图2可以看出,单层的二硫化钨为直接带隙,其价带顶和导带底均位于 G 点,带隙宽度为1.76 eV,这与Ding等^[38]计算的结果相差很小.计算表明石墨烯的 π 带(bonding)和 π^* 带(antibonding)在 K 点即所谓的狄拉克点处交叉,这表明石墨烯是一种无间隙的半导体,并保持其金属特性,这与先前的理论研究一致^[39].形成异质结后,其能带结构整体形状基本上为单层石墨烯和单层二硫化钨能带结构的简单叠加,而异质结的电子结构在很大程度上也保留了石墨烯层和二硫化钨层各自独立的电子结构,其中石墨烯层的狄拉克点依然处于费米能级处,基本没有发生移动.这说明石墨烯导带是满带,相比单层的二硫化钨,异质结中的二硫化钨,其导带底和价带顶依然位于 G 点,只是导带底下移,价带顶上移,费米能级也由原来靠近价带顶转化为靠近导带底附近,从而使二硫化钨层显示出典型的 n 型半导体特征.

此外,我们计算了异质结在层间平衡距离为3.42 Å时的总态密度及分态密度.如图3所示,靠近费米能级异质结的价带顶主要是由W 5d和C 2p轨道组成,而导带底则是由W 5d和S 3p轨道占据,并且费米能级向导带边靠近,从而形成以电子导体为主的半导体.根据以上分析,异质结之间的

接触是 n 型半导体,这和能带分析结果一致.从图3还发现导带中W 5d和S 3p轨道存在能级重叠现象,说明两者之间形成了杂化轨道,从而有利于处于激发态的电子从W 5d轨道向S 3p轨道跃迁,使更多的电子趋向界面的S原子层.

由上述得知异质结的形成会改变二硫化钨和石墨烯之间的电荷转移,为了进一步阐明二硫化钨/石墨烯层间电荷转移具体情况,计算了在平衡距离时异质结的三维电荷密度差分,如图4所示.

图4显示了二硫化钨/石墨烯异质结电荷转移情况,其中绿色分布区域表示电子减少,即正电荷聚集区,橙色区域表示电子增加,即聚集负电荷区.因此,当二硫化钨与石墨烯形成异质结时,部分电子从石墨烯转移到二硫化钨,从而在界面处石墨烯一侧聚集着正电荷,在二硫化钨一侧聚集着负电荷,由此形成了一个方向从石墨烯指向二硫化钨的内建电场.当光照射在二硫化钨/石墨烯异质结时,电子从二硫化钨的价带激发跃迁到导带,在内建电场的作用下,电子又从二硫化钨的导带向石墨烯转移,因此,界面内建电场的形成有利于光生电荷的有效分离,结果与态密度分析一致.

3.3 肖特基调控

在实验和理论上界面的电荷转移、肖特基势垒以及功函数可以通过电场调控、应力调控、掺杂、空位、表面修饰等^[40–43]来调控,而事实上,二维范德瓦耳斯异质结的界面距离对其电子性质有着至关重要的影响.因此,可以通过改变界面的距离来

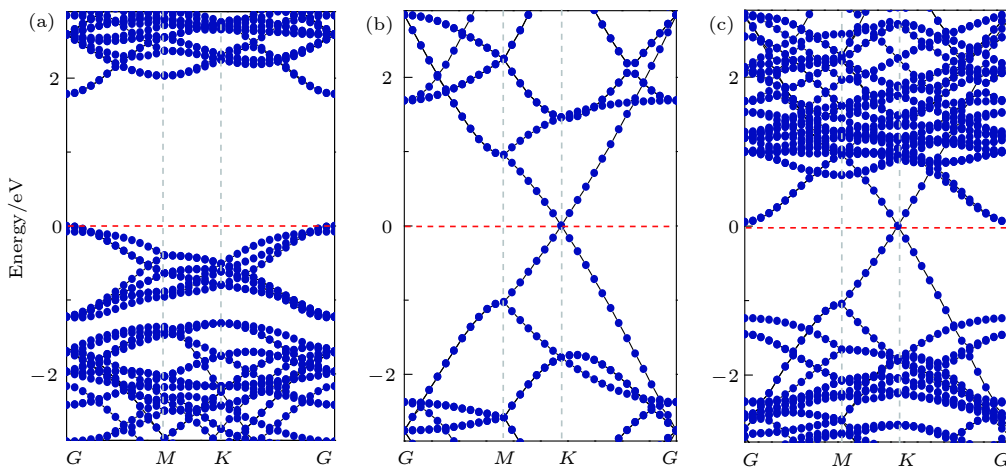


图2 单层二硫化钨(a)、石墨烯(b)和二硫化钨/石墨烯异质结(c)的能带结构,其中费米能级处在0 eV,用红色的虚线表示
Fig. 2. Energy band structures of (a) WS_2 monolayer, (b) graphene and (c) WS_2 /graphene heterostructure. The Fermi levels are set to zero and marked by red dashed lines.

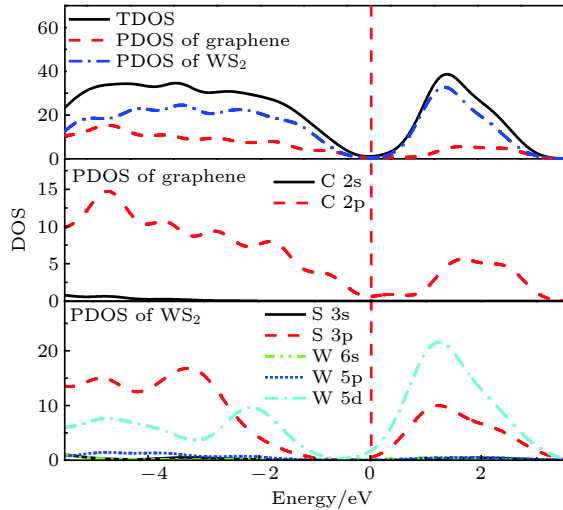


图3 二硫化钨/石墨烯异质结的总态密度以及相应的分态密度

Fig. 3. Calculated total density of states (TDOS) and the corresponding partial density of states (PDOS) of $WS_2/graphene$ heterostructure.

调控二硫化钨/石墨烯的异质结对电子性质和肖特基势垒类型的影响. 本文中选取层间距 2.4 Å 到 4.2 Å, 分析了异质结能带的变化. 如图 5, 当层间距由 2.4 Å 增加到 3.4 Å 时, 异质结能带的整体形状没发生太大变化. 这说明碳原子未成键的 p 电子仍然处于大 π 键内, 并以费米速度运动 [44]. 此时, WS_2 对石墨烯的导电类型没有影响, 但导带底和价带顶的位置却发生了变化, 即 n 型和 p 型肖特基势垒的大小. 很明显, 层间距为 2.4 Å 时的肖特基接触为 p 型, 当界面距离从 2.4 Å 到 3.4 Å 变化时, 导带底的数值逐渐减少, 向费米能级靠近, 异质结的肖特基势垒逐渐转变为 n 型. 当层间距增加到 3.4 Å 时, 导带底的数值几乎为 0, 而价带顶的数值逐渐增大, 离费米能级越远, 则表明异质结之间肖特基接触为 n 型, 且肖特基势垒大小也逐渐减少. 而当层间距由 3.6 Å 增加到 4.2 Å 时, 导带底和价带顶的数值基本没发生变化, 而此种情况下肖特

基势垒的大小也基本没变, 但费米能级位置相对于层间距为 3.4 Å 时都明显下移, 使石墨烯狄拉克点位于其上方, 此时界面的肖特基势垒接触类型依然保持为 n 型. 因此, 界面距离不仅可以调节肖特基势垒的大小, 还可以实现从 p 型肖特基接触到 n 型肖特基接触的转变.

为了定量描述不同层间距下界面的肖特基势垒高度和肖特基类型, 给出了不同层间距下二硫化钨部分的导带底、价带顶和带隙的数据图, 结果如图 6 所示. 在不同层间距作用下, 二硫化钨/石墨烯异质结中二硫化钨带隙基本不变. 当层间距为 2.4 Å 时, 界面的 p 肖特基势垒高度为 0.361 eV; 当层间距为 2.6, 2.8, 3.0, 3.2, 3.4 Å 时, 界面的 n 肖特基势垒高度分别为 0.638, 0.489, 0.327, 0.189, 0.084 eV; 而当层间距由 3.4 Å 增加到 3.6 Å 时, 由于出现了费米能级钉扎效应, 使得层间距为 3.6, 3.8, 4.0, 4.2 Å 时, 其肖特基势垒高度不变, 均为 0.524 eV, 界面电荷转移几乎为零, 此时肖特基接触仍为 n 型.

由于异质结的界面相互作用, 使得界面内电荷转移和分布发生了变化, 这直接影响界面的肖特基接触类型. 为此我们分析了不同层间距下平面平均电荷密度差分, 平面电荷密度差分可以用如下公式表示:

$$\Delta\rho(Z) = \rho(WS_2/graphene) - \rho(WS_2) - \rho(graphene), \quad (4)$$

其中 $\rho(WS_2/graphene)$ 表示二硫化钨/石墨烯异质结沿着 Z 方向的平面平均电荷密度, $\rho(WS_2)$ 表示二硫化钨沿着 Z 方向的平面平均电荷密度, $\rho(graphene)$ 表示石墨烯异质结沿着 Z 方向的平面平均电荷密度, $\Delta\rho$ 所在等值面取为 $0.001 e/\text{\AA}^3$. 如图 7 所示, 其中橙色填充区域表示负电荷聚集区, 绿色填充区域为电子正电荷聚集区. 当层间距为 2.4 Å 时, 界面靠近二硫化钨一侧聚集的负电荷最多, 同时, 石

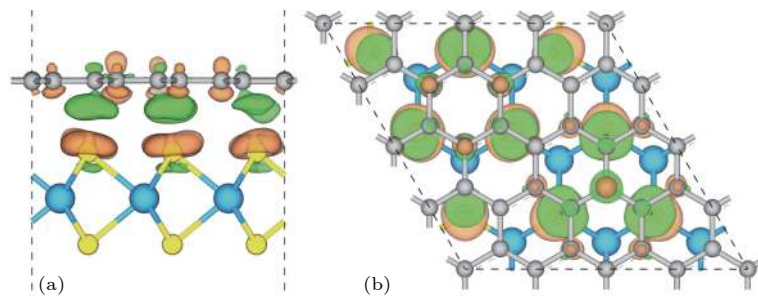


图4 二硫化钨/石墨烯异质结的三维电子密度差分图 (a) 侧视图; (b) 顶视图

Fig. 4. Three-dimensional charge density difference plots $WS_2/graphene$ heterostructure: (a) Side view; (b) top view.

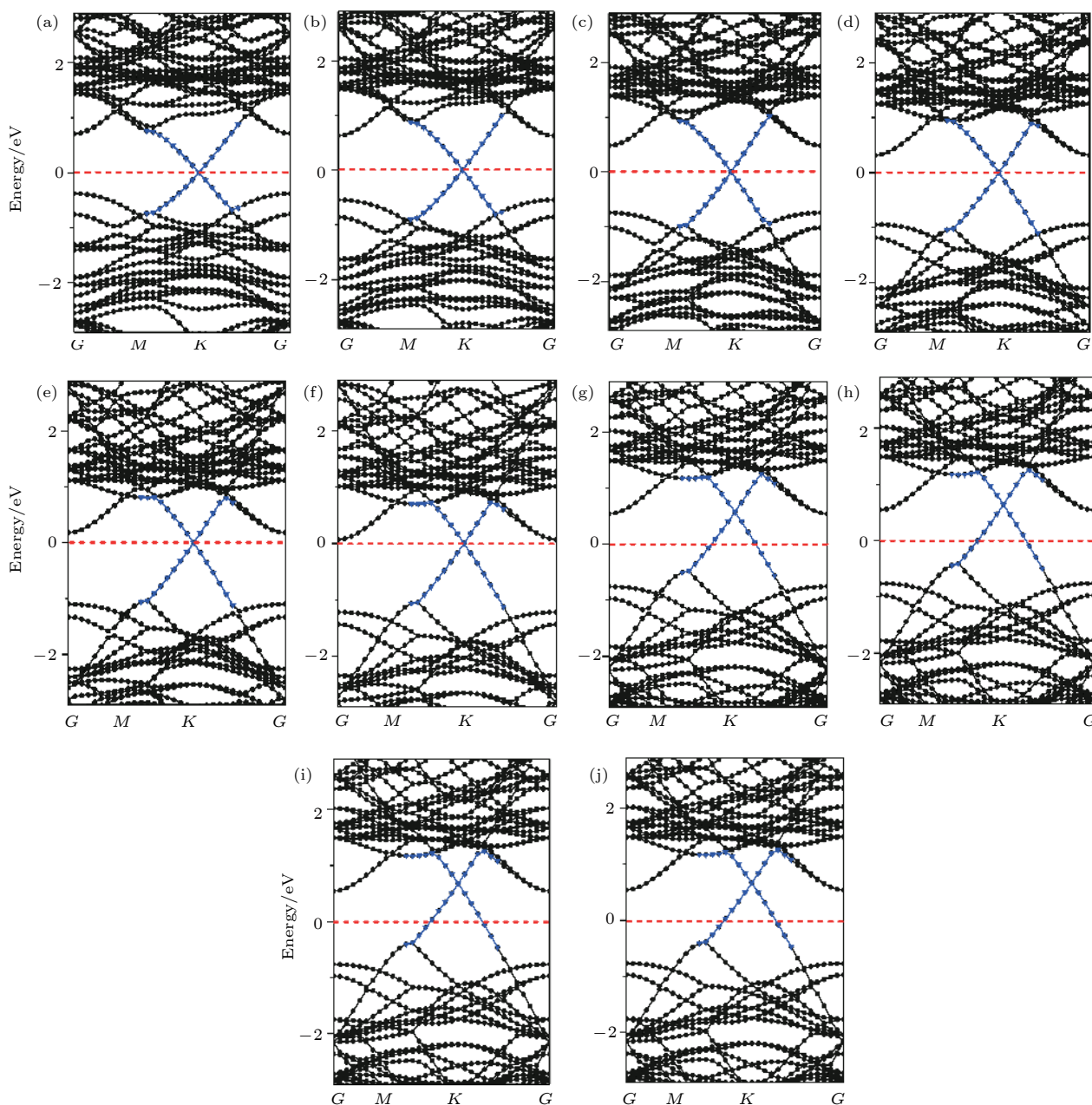


图 5 不同层间距下的二硫化钨/石墨烯异质结的能带图, 其中蓝色曲线代表石墨烯部分的贡献 (a)—(j) 分别代表层间距为 2.4, 2.6, 2.8, 3.0, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0, 4.2 Å, 费米能级处在 0 eV, 用红色虚线表示

Fig. 5. Band structures of WS₂/graphene heterostructure under different interface distances. Blue curves denote the contributions from graphene. Panels (a)–(j) correspond to the interface distances of 2.4, 2.6, 2.8, 3.0, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0, 4.2 Å, respectively. The Fermi level is set to zero and marked by red dotted line.

石墨烯一侧也积累着最多的正电荷, 此时异质结的肖特基势垒为 p 型, 费米能级的位置最低. 随着层间距的增加, 界面积累的电荷越来越少, 费米能级逐渐向上移动, 界面的肖特基势垒逐渐向 n 型转变. 当层间距逐渐增加到 3.6 Å 以上时, 界面几乎没有电荷转移, 此时界面的肖特基势垒依然保持为 n 型, 且大小基本上没什么变化. 因此, 我们可以得到层间距的增加, 导致层间的电荷转移减弱, 使得

费米能级向上平移, 从而导致界面的 p 型肖特基势垒向 n 型转变. 当层间距超过 3.6 Å 时, 界面的电荷转移几乎为零, 费米能级下移, 此时的肖特基势垒保持为 n 型, 大小没有太大变化. 此外, 我们发现层间距大于 3.6 Å 时界面电荷转移情况不同于层间距小于 3.6 Å, 主要原因是层间距由 3.4 Å 到 3.6 Å 变化时, 由于层间距的增大限制了电荷的迁移, 导致费米能级在导带下方产生了钉扎效应.

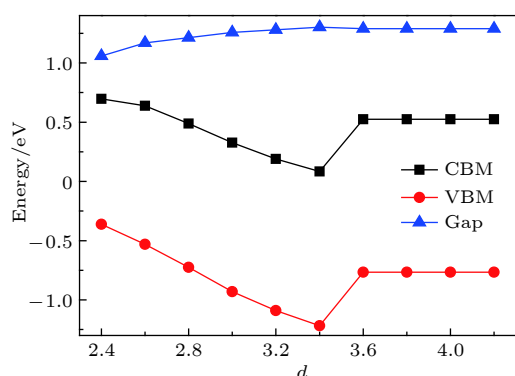


图6 二硫化钨/石墨烯异质结中二硫化钨部分的导带底、价带顶和带隙在不同层间距的值

Fig. 6. Conduction band minimum (CBM), valence band maximum (VBM) and band gap of WS_2 monolayer in the $\text{WS}_2/\text{graphene}$ heterostructure as a function of interfacial distance.

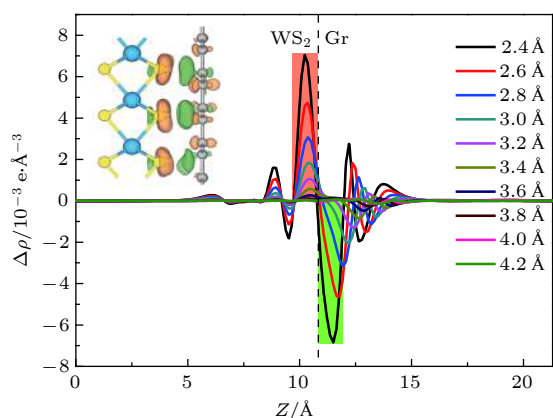


图7 不同层间距下二硫化钨/石墨烯异质结沿着Z方向的平面差分电荷密度图

Fig. 7. Plots of the plane-averaged electron density difference along the direction perpendicular to the interface of the $\text{WS}_2/\text{graphene}$ heterostructure under different interface distances of 2.4 Å to 4.2 Å, respectively.

4 结论

通过第一性原理计算方法研究了二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用和电子性质, 计算结果表明异质结中单层二硫化钨和石墨烯之间存在微弱的范德瓦耳斯作用, 能带结构分析发现由于石墨烯的耦合作用, 使得二硫化钨形成n型半导体. 此外, 通过改变界面层间距离可以实现二硫化钨/石墨烯异质结中肖特基类型由p型肖特基接触向n型肖特基接触的转变, 而不同层间距下平面平均电荷密度差分证实了界面电荷转移和费米能级变化是肖特基势垒转变的主要原因. 另外三维电子密

度差分图上显示异质结中石墨烯上的电子减少, 二硫化钨层电子增加, 从而导致石墨烯电子向二硫化钨层转移, 在界面内形成内建电场, 有利于光生电荷的有效分离. 该研究结果能够为未来二维范德瓦耳斯场效应管设计与制作提供理论指导.

参考文献

- [1] Cao M S, Shu J C, Wang X X, Wang X, Zhang M, Yang H J, Fang X Y, Yuan J 2019 *Ann. Phys. (Berlin)* **2019** 1800390
- [2] Wen B, Cao M S, Lu M M, Cao W Q, Shi H L, Liu J, Wang X X, Jin H B, Fang X Y, Wang W Z, Yuan J 2014 *Adv. Mater.* **26** 3484
- [3] Cao M S, Wang X X, Cao W Q, Fang X Y, Wen B, Yuan J 2018 *Small* **14** 1800987
- [4] Cao M S, Song W L, Hou Z L, Wen B, Yuan J 2010 *Carbon* **48** 788
- [5] Liu Z F, Liu Q, Huang Y, Ma Y F, Yin S G, Zhang X Y, Sun W, Chen Y S 2008 *Adv. Mater.* **20** 3924
- [6] Castro N A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [7] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [8] Zhao H, Guo Q S, Xia F N, Wang H 2015 *Nanophotonics* **4** 128
- [9] Yang L Y, Sinitsyn N A, Chen W B, Yuan J T, Zhang J, Lou J, Crooker S A 2015 *Nat. Phys.* **11** 830
- [10] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, Yan Y J, Zhu B R, He R C, Xie L S, Xu J, Chen X H, Yao W, Cui X D 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [11] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, Jalil R, Belle B D, Mishchenko A Y J, Gorbachev R V, Georgiou T, Morozov S V, Grigorenko A N, Geim A K, Casiraghi C, Neto A H C, Novoselov K S 2013 *Science* **340** 1311
- [12] Georgiou T, Yang H F, Jalil R, Chapman J, Novoselov K S, Mishchenko A 2014 *Dalton Trans.* **43** 10388
- [13] Chen K T, Chang S T H 2017 *Vacuum* **140** 172
- [14] Cong C X, Shang J Z, Wang Y L, Yu T 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700767
- [15] Iqbal M W, Iqbal M Z, Khan M F 2016 *RSC Adv.* **6** 24675
- [16] Yue Y, Chen J, Zhang Y, Ding S, Zhao F, Wang Y, Feng W 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* DOI: 10.1021/acsami.8b05885
- [17] Hong X, Kim J, Shi S F, Zhang Y, Jin C, Sun Y, Tongay S, Wu J, Zhang Y, Wang F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 682
- [18] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Huang B B 2011 *Nanoscale* **3** 3883
- [19] Li X D, Yu S, Wu S Q, Wen Y H, Zhou S, Zhu Z Z 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 15347
- [20] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [21] Lin X, Xu Y, Hakro A A, Hasan T, Hao R, Zhang B L, Chen H S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1618
- [22] Xue J M, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, Jacquod P, Deshpande A, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo Herrero P, Leroy B J 2011 *Nat. Mater.* **10** 282
- [23] Neek A M, Sadeghi A, Berdiyev G R, Peeters F M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 261904
- [24] Cai Y, Chu C P, Wei C M, Chou M Y 2013 *Matter Mater.*

- Phys.* **88** 245408
- [25] Zhang F, Li W, Ma Y Q, Tang Y N, Dai X Q 2017 *RSC Adv.* **7** 29350
- [26] Tan H J, Xu W S, Sheng Y W, Lau C S, Fan Y, Chen Q, Wang X C, Zhou Y Q, Warner J H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702917
- [27] Wei Y, Ma X G, Zhu L, He H, Huang C Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 087101 (in Chinese) [危阳, 马新国, 祝林, 贺华, 黄楚云 2017 物理学报 **66** 087101]
- [28] Jin C J, Rasmussen F A, Thygesen K S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 19928
- [29] Liu B, Wu L J, Zhao Y Q, Wang L Z, Cai M Q 2016 *RSC Adv.* **6** 60271
- [30] Jiang J W 2015 *Front. Phys.* **10** 287
- [31] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 2717
- [32] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [33] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [34] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [35] Ma X G, Hu J S, He H, Dong S J, Huang C Y, Chen X B 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 5507
- [36] Björkman T, Gulans A, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 235502
- [37] Hu J S, Ji G P, Ma X G, He H, Huang C Y 2018 *Appl. Surf. Sci.* **440** 35
- [38] Ding Y, Wang Y L, Ni J, Shi L, Shi S Q, Tang W H 2011 *Physica B* **406** 2254
- [39] Du A J, Sanvito S, Li Z, Wang D W, Jiao Y, Liao T, Sun Q, Ng Y H, Zhu Z H, Amal R, Smith S C 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4393
- [40] Zhou W, Zou X L, Najmaei S 2013 *Nano Lett.* **13** 2615
- [41] Li X E, Basile L, Huang B 2015 *ACS Nano* **9** 8078
- [42] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A 2012 *Nature Nanotechnol.* **7** 699
- [43] Zhang Y W, Li H, Wang L, Xie X M, Zhang S L, Liu R, Qiu Z J 2015 *Sci. Reports* **5** 7938
- [44] Fang X Y, Yu X X, Zheng H M, Jin B, Wang L, Cao M S 2015 *Phys. Lett. A* **379** 2245

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS₂/graphene heterostructure*

Guo Li-Juan^{1)2)†} Hu Ji-Song³⁾ Ma Xin-Guo³⁾ Xiang Ju^{1)2)‡}

1) (School of Basic Medicine, Changsha Medical University, Changsha 410219, China)

2) (Hunan Key Laboratory Cultivation Base of Research and Development of Novel Pharmaceutical Preparations, Changsha Medical University, Changsha 410219, China)

3) (School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(Received 4 January 2019; revised manuscript received 10 March 2019)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials exhibit massive potential in research and development in the scientific world due to their unique electrical, optical, thermal and mechanical properties. Graphene is an earliest found two-dimensional material, which has many excellent properties, such as high carrier mobility and large surface area. However, single layer graphene has a zero band gap, which limits its response in electronic devices. Unlike graphene, the transition metal sulfides (TMDs) have various band structures and chemical compositions, which greatly compensate for the defect of zero gap in graphene. The WS₂ is one of the 2D TMDs exhibiting a series of unique properties, such as strong spin-orbit coupling, band splitting and high nonlinear susceptibility, which make it possess many applications in semiconducting optoelectronics and micro/nano-electronics. The 2D semiconductors along with semimetallic graphene are seen as basic building blocks for a new generation of nanoelectronic devices. In this way, the artificially designed TMD heterostructure is a promising option for

* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 17A024, 17B034), the Hunan Key Laboratory Cultivation Base of Research and Development of Novel Pharmaceutical Preparations, China (Grant No. 2016TP1029), and the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province, the Training Program for Excellent Young Innovators of Changsha, China (Grant No. kq1802024).

† Corresponding author. E-mail: lisa690544@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: xiang.ju@foxmail.com

ultrathin photodetectors. There are few reports on the physical mechanism of carrier mobility and charge distribution at the interface of WS₂/graphene heterostructure, by varying the interfacial distance of WS₂/graphene heterostructure to investigate the effect on the electronic properties. Here in this work, the corresponding effects of interface cohesive interaction and electronic properties of WS₂/graphene heterostructure are studied by first-principles method. The calculation results indicate that the lattice mismatch between monolayer WS₂ and graphene is low, the equilibrium layer distance d of about 3.42 Å for the WS₂/graphene heterostructure and a weak van der Waals interaction forms in interface. Further, by analyzing the energy band structures and the three-dimensional charge density difference of WS₂/graphene, we can identify that at the interface of the WS₂ layer there appears an obvious electron accumulation: positive charges are accumulated near to the graphene layer, showing that WS₂ is an n-type semiconductor due to the combination with graphene. Furthermore, the total density of states and corresponding partial density of states of WS₂/graphene heterostructure are investigated, and the results show that the valence band is composed of hybrid orbitals of W 5d and C 2p, whereas the conduction band is comprised of W 5d and S 3p orbitals, the orbital hybridization between W 5d and S 3p will cause photogenerated electrons to transfer easily from the internal W atoms to the external S atoms, thereby forming a built-in internal electric field from graphene to WS₂. Finally, by varying the interfacial distance for analyzing the Schottky barrier transition, as the interfacial distance is changed greatly from 2.4 Å to 4.2 Å, the shape of the band changes slightly, however, the Fermi level descends relatively gradually, which can achieve the transition from a p-type Schottky contact to an n-type Schottky contact in the WS₂/graphene. The plane-averaged charge density difference proves that the interfacial charge transfer and the Fermi level shift are the reasons for determining the Schottky barrier transition in the WS₂/graphene heterostructure. Our studies may prove to be instrumental in the future design and fabrication of van der Waals based field effect transistors.

Keywords: heterostructure, band structure, Schottky contact, first-principles

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 79.60.Jv

DOI: [10.7498/aps.68.20190020](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020)