

# 单层MoS<sub>2</sub>分子掺杂的第一性原理研究\*

刘俊 梁培† 舒海波 沈涛 邢淞 吴琼

(中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2014年1月25日收到; 2014年2月27日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法的计算, 研究了通过吸附不同有机分子对单层MoS<sub>2</sub>进行化学掺杂. 计算结果表明有机分子与MoS<sub>2</sub>单层衬底间的相互作用主要是范德瓦尔斯作用力. 吸附不同有机分子的单层MoS<sub>2</sub>结构均表现出间接带隙的特征, 还表明吸附TTF分子的单层MoS<sub>2</sub>结构表现出n型半导体的特质, 而吸附TCNQ, TCNE两种分子的单层MoS<sub>2</sub>结构均表现出p型半导体的性质, 这些结果表明可以通过改变吸附的分子来实现对单层MoS<sub>2</sub>的掺杂类型的调控. 本文的研究结果将对单层MoS<sub>2</sub>在晶体管中的应用提供理论基础和指导.

**关键词:** MoS<sub>2</sub>, 密度泛函理论, 有机分子吸附, 分子掺杂

**PACS:** 71.15.Mb, 68.47.Pe, 61.72.U-

**DOI:** 10.7498/aps.63.117101

## 1 引言

近年来随着石墨烯<sup>[1-3]</sup>等二维层状纳米材料研究热潮的兴起, 一类新型的二维层状化合物——类石墨烯二硫化钼引起了物理、化学、材料、电子等众多领域研究人员的广泛关注<sup>[4-7]</sup>. 类石墨烯蜂窝状二硫化钼单层结构是由六方晶系的单层二硫化钼组成的具有三明治夹心层状结构的准二维晶体结构: 单层二硫化钼由三层原子层构成, 中间一层为钼原子层, 上下两层均为硫原子层, 钼原子层被两层硫原子层所夹形成类三明治结构, 钼原子与硫原子以共价键结合形成二维原子晶体; 多层二硫化钼由若干单层二硫化钼组成, 一般不超过五层, 层间存在弱的范德华力, 层间距约为0.65 nm<sup>[8]</sup>. 单层二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)<sup>[9]</sup>可以通过机械剥离的方法直接从它们母体材料中得到, 由于量子尺寸效应的影响这些准二维纳米材料表现出许多优于块体材料的力学、电子、光学和化学性质<sup>[10]</sup>.

另外一方面, 由于摩尔定律的限制, 科学家在寻找下一代半导体材料时尤为关注低维纳米材料.

作为一种电子性质优异的半导体材料, 单层MoS<sub>2</sub>在电子器件领域的研究一直受到了广泛的关注<sup>[11]</sup>. Cao等研究了过渡金属V, Cr, Mn掺杂单层MoS<sub>2</sub>的电子结构、磁性和稳定性<sup>[12]</sup>. 在常规的半导体工艺中, 一般采用掺杂的方式实现对半导体材料的p型和n型掺杂以最终实现p-n结的制备, 构建最好的电路逻辑单元. 但是在低维材料中, 尤其是二维材料中, 常规的掺杂工艺会影响到载流子的输运效率, 还会在一定程度上破坏半导体材料结构, 在掺杂缺陷位会产生载流子的散射. 因此, 寻求一种新的有效的掺杂方式, 对于二维半导体纳米材料尤为重要. 分子掺杂是一种利用表面吸附物中电子转移, 实现对半导体进行掺杂的一种方式, 在半导体纳米线<sup>[13]</sup>, 石墨烯材料<sup>[14-16]</sup>中已经得到了广泛的应用. 最近Mouri等<sup>[17]</sup>通过有机分子吸附成功的在实验上实现了对层状MoS<sub>2</sub>的p型和n型掺杂. 尽管如此, 化学掺杂由于其复杂的吸附过程和材料之间的弱相互作用使得这种掺杂比起传统的掺杂而言更复杂, 因此弄清楚化学掺杂的过程和相关的作用机理, 对实现低维材料, 尤其是二维材料的有

\* 国家自然科学基金(批准号: 61006051, 61177050), 浙江省大学生科技创新活动计划(批准号: 2013R409016)和浙江省科技厅公益技术应用研究(批准号: 2013C31068)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: [plianghust@gmail.com](mailto:plianghust@gmail.com)

效化学掺杂有着重要的研究意义.

本文采用密度泛函理论(DFT)研究了在MoS<sub>2</sub>表面上几种有机分子吸附的形态, 以及其对MoS<sub>2</sub>单层的电子性质的影响, 利用电荷转移理论和能带理论从机理上解释了不同有机分子和MoS<sub>2</sub>单层结构的作用机理, 最后阐明了不同有机分子的化学掺杂对于MoS<sub>2</sub>准二维材料的电子性质的调节机理, 为MoS<sub>2</sub>的在晶体管领域的应用提供理论依据.

## 2 模型与计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 利用VASP (vienna ab initio simulation package) 软件进行计算<sup>[18,19]</sup>. 计算中, 交换关联能采用了广义梯度近似(GGA)的PBE泛函<sup>[20]</sup>, 平面波截断能为350 eV, 电子-离子间相互作用采用投影缀加平面波方法(PAW)来描述<sup>[21]</sup>. 优化过程中, 单个原子能量收敛精度为 $10^{-3}$  eV, 原子受力最大值0.01 eV/Å, 总能计算中采用Gamma方案 $6\times6\times1$ 的积分网格对布里渊区积分.

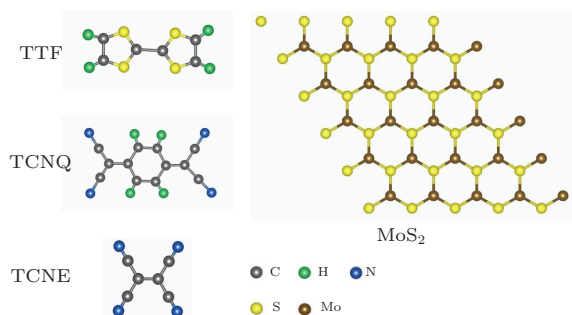


图1 (网刊彩色) 单层 MoS<sub>2</sub> 与所吸附有机分子的计算模型

计算体系选取MoS<sub>2</sub>单层结构, 即无极性的(0001)面. 为了避免不同的吸附分子之间的相互作用选取 $5\times5\times1$ 共75个原子的超胞作为研究对象, 为了避免MoS<sub>2</sub>在 $z$ 轴方向的影响, 在[001]方向加上18 Å的真空层. 为了实现有效的分子掺杂技术, 本文选择了一种优异的电子给主Tetrathiafulvalene(TTF)和优异的电子受主Tetracyanoquinodimethane(TCNQ)和Tetracyanoethene(TCNE)作为分子掺杂源, 这三种分子在分子器件中已经得到了广泛的应用<sup>[22,23]</sup>. MoS<sub>2</sub>表面上吸附的有机分子分别为TTF, TCNQ和TCNE, 如图1所示. 建模过程基于有机分子的对称性和MoS<sub>2</sub>的周期性, 每种有机分子与衬底所对应的构型如图2所示, 考虑到计算体系的

稳定性, 建模过程中只选取了和MoS<sub>2</sub>(0001)面平行吸附的构型作为计算模型. 对于三种不同的有机分子根据分子对称性, 分别选择了TCNQ的中心对应(a1)空位, (a2)Mo原子位, (a3)S原子位; (b1)—(b4)分别表示有机分子TTF的中心C—C键平行于S—Mo键, 垂直于S—Mo键, I空位, T空位; (c1)—(c4)分别表示有机分子TCNE的中心C—C键在I空位, 平行于S—Mo键, T空位, 垂直于S—Mo键.

## 3 结果与讨论

为了明晰有机分子化学掺杂的本质, 本文首先通过计算和比较不同的吸附构型的总能来确定吸附体系的稳定性和形态. 初始状态下, 吸附分子在平行于MoS<sub>2</sub>的(0001)面且与MoS<sub>2</sub>垂直高度2.6 Å的位置, 远大于相应的原子的范德华半径之和. 根据吸附分子的构型不同, 考虑了两套不同的吸附位置. TTF分子、TCNE分子与MoS<sub>2</sub>单层的结合体系有机分子的中心C—C键垂直于S—Mo键, 平行于S—Mo键, I空位, T空位; TCNQ分子: 有机分子的中心对应Mo原子位, S原子位, 空位, 如图2所示. 在MoS<sub>2</sub>单层分别与TTF, TCNQ, TCNE形成的体系中, 最趋于稳定的三种组态如图3所示.

表1 吸附不同有机分子后有机分子和MoS<sub>2</sub>衬底之间的高度(Å)以及结合能(eV)

模型	$d/\text{Å}$	$E_{\text{ab}}/\text{eV}$
MoS <sub>2</sub> -TTF	3.16	-0.0572
MoS <sub>2</sub> -TCNQ	3.03	-0.0978
MoS <sub>2</sub> -TCNE	3.17	-0.2172

为了研究不同体系的结合稳定性, 设定了结合能 $E_{\text{ab}}$ , 其计算公式如下<sup>[24]</sup>:

$$E_{\text{ab}} = E_{\text{total}} - E_{\text{mo}} - E_{\text{MoS}_2}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{total}}$ ,  $E_{\text{MoS}_2}$ ,  $E_{\text{mo}}$ 分别表示不同的吸附体系总能量、单层MoS<sub>2</sub>的能量、单个有机分子的能量. 结合能作为吸附稳定性的一个判据, 根据定义其数值为负时, 表示反应是一个放热反应, 其绝对值越大则表示分子与MoS<sub>2</sub>间的相互作用越强, 体系也越稳定. 在TTF, TCNQ, TCNE与MoS<sub>2</sub>所形成的体系中, 最稳定的三种组态的结合能分别为-0.098 eV, -0.057 eV, -0.217 eV. 由于计算

得到的结合能为负值表明这些有机小分子吸附在 $\text{MoS}_2$ 表面属于放热反应,可以在室温条件下自发形成。 $\text{MoS}_2$ -TTF 各组态的能量差值的范围为 2—38 meV,  $\text{MoS}_2$ -TCNQ 各组态的能量差值的范围为 41—88 meV,  $\text{MoS}_2$ -TCNE 各组态的能量差值的范围为 10—42 meV. 通过结构优化,吸附体系的

吸附能和分子间距结果如表 1 所示,从计算结果可以得出表面吸附物和衬底之间并没有化学键作用,而是物理吸附,因此有机分子与 $\text{MoS}_2$ 衬底间的相互作用主要是范德瓦耳斯力相互作用.从吸附能也可以看出,单个有机分子的吸附能大约在几十到二百 meV 数量级,属于弱相互作用.

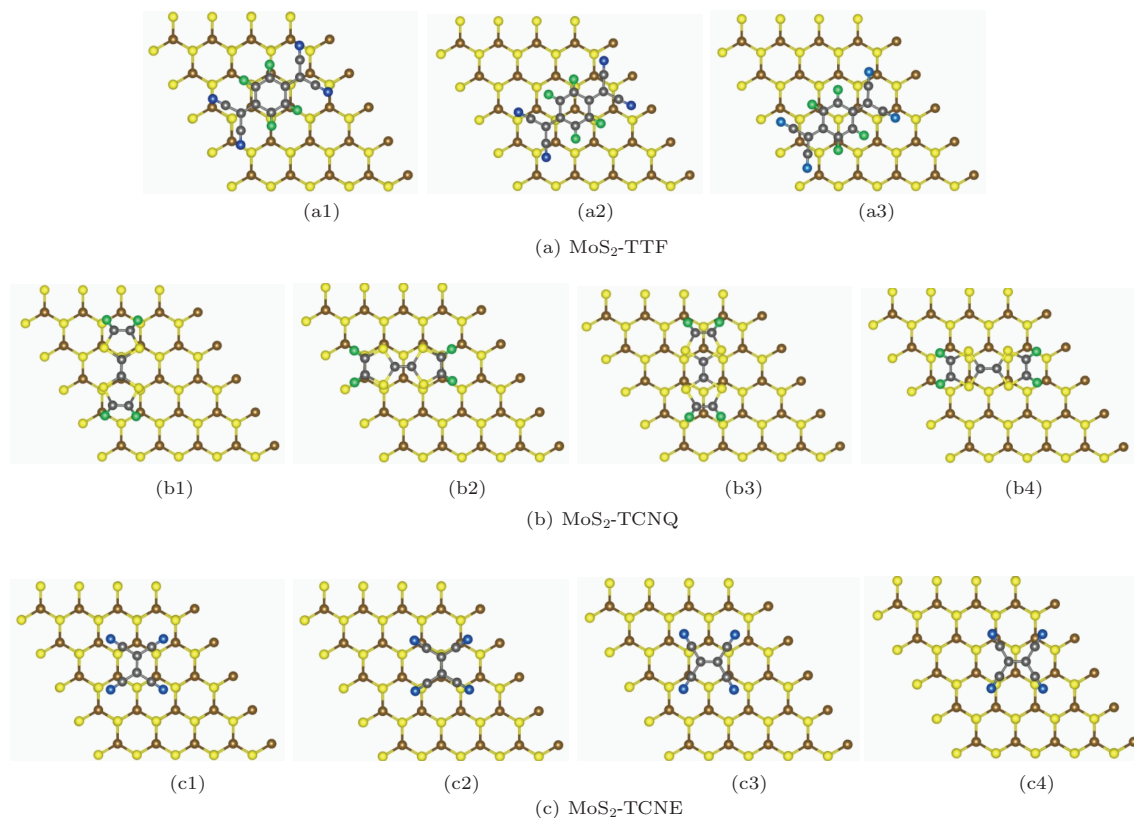


图2 (网刊彩色) (a) 表示 TCNQ 分子与单层  $\text{MoS}_2$  衬底构成体系的不同组态, (a1)—(a3) 分别表示有机分子 TCNQ 的中心对应空位, Mo 原子位, S 原子位; (b) 表示 TTF 分子与单层  $\text{MoS}_2$  衬底构成体系的不同组态, (b1)—(b4) 分别表示有机分子 TTF 的中心 C—C 键平行于 S—Mo 键, 垂直于 S—Mo 键, I 空位, T 空位; (c) 表示 TCNE 分子与单层  $\text{MoS}_2$  衬底构成体系的不同组态, (c1)—(c4) 分别表示有机分子 TCNE 的中心 C—C 键在 I 空位, 平行于 S—Mo 键, T 空位, 垂直于 S—Mo 键

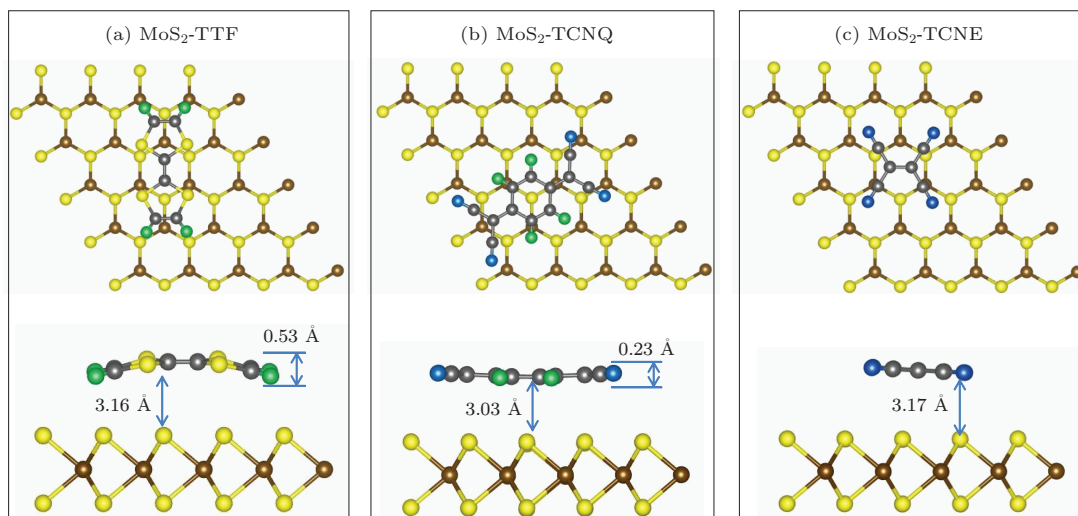


图3 (网刊彩色) (a), (b), (c) 分别表示吸附有机分子 TTF, TCNQ, TCNE 后不同构型各自最稳定的组态, 与各组态对应的结构的优化结果



图3分别给出结合能最低的三种构型, MoS<sub>2</sub>-TTF经过结构优化后TTF处在MoS<sub>2</sub>上方3.16 Å的位置(中心的C原子从4个H所确定的平面偏移了0.53 Å), 而MoS<sub>2</sub>-TCNQ经过结构优化后TCNQ处在MoS<sub>2</sub>上方3.03 Å的位置(边缘N原子从C六圆环所确定平面偏移了0.23 Å), MoS<sub>2</sub>-TCNE经过结构优化后TCNE处在MoS<sub>2</sub>上方3.17 Å, 如表1所示. 但是, 由于MoS<sub>2</sub>本身Mo—S具有较强的化学键作用, 因此表面吸附的有机分子没有对MoS<sub>2</sub>的几何构型造成大的影响.

为了研究有机分子化学掺杂对单层MoS<sub>2</sub>的电子性质的影响, 本文还计算了MoS<sub>2</sub>单层吸附有机分子前和吸附后的能带结构, 其结果如图4所示.

MoS<sub>2</sub>单层的带隙为1.77 eV, 为直接带隙半导体, 与Pan等<sup>[25]</sup>的结果很好地符合. 在吸附有机分子后的整个体系呈现出间接带隙特征, 并且在带隙中出现了局域能级, TTF吸附体系的带隙为1.56 eV, TCNQ吸附体系的带隙为1.54 eV, TCNE吸附体系带隙为1.55 eV. 同时, 根据能带结构图可以得出通过化学掺杂方式吸附TTF分子, 可以有效地实现单层MoS<sub>2</sub>的n型掺杂, 通过化学吸附TCNQ, TCNE分子, 可以有效实现单层MoS<sub>2</sub>的p型掺杂. 但是可以看出这些化学掺杂形成的杂质能级局域在费米能级附近, 呈现出较强的局域特性, 该能级不利于载流子的输运, 这点和Chen等<sup>[26]</sup>研究有机分子在BN表面吸附的结论是类似的.

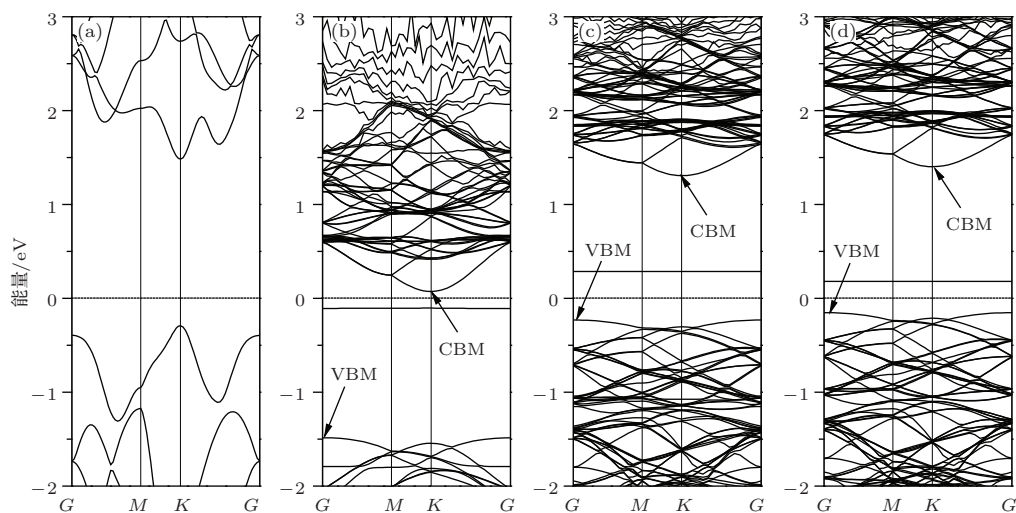


图4 (a) MoS<sub>2</sub>单层、(b) MoS<sub>2</sub>-TTF、(c) MoS<sub>2</sub>-TCNQ、(d) MoS<sub>2</sub>-TCNE的能带结构图(将费米能级设定为能量零点)

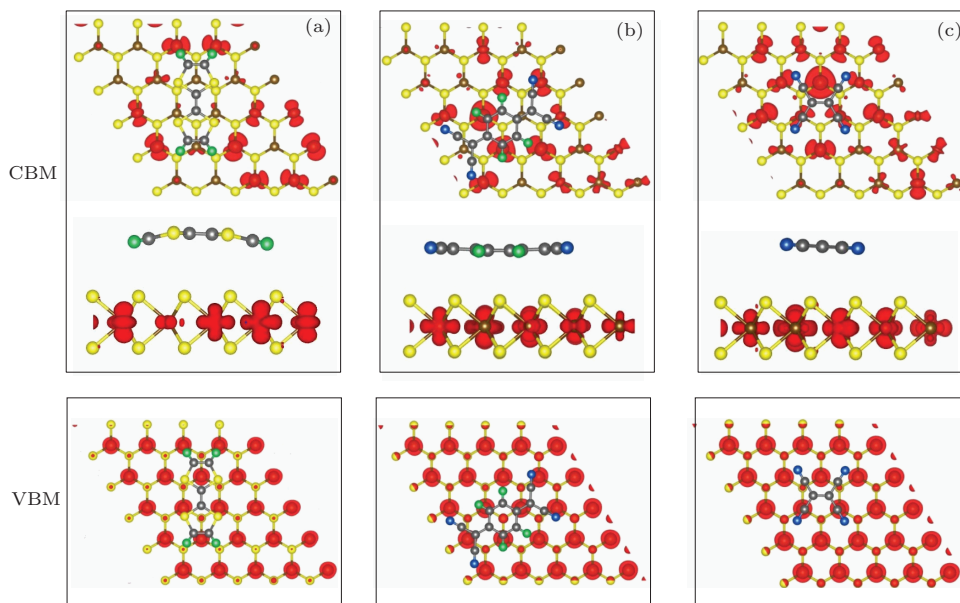


图5 (网刊彩色) 不同构型体系的部分电荷密度图 (a), (b), (c) 分别表示吸附TTF, TCNQ, TCNE三种分子的单层MoS<sub>2</sub>的结构 MoS<sub>2</sub>-TTF, MoS<sub>2</sub>-TCNQ, MoS<sub>2</sub>-TCNE的VBM, CBM的电荷密度图

为了分析吸附体系的电子结构的贡献, 本文还计算了  $\text{MoS}_2$ -TTF,  $\text{MoS}_2$ -TCNQ,  $\text{MoS}_2$ -TCNE 三个体系的价带顶和导带底的部分电荷密度. 结果表明吸附了受主杂质分子 TCNQ 吸附  $\text{MoS}_2$  单层的导带底 (CBM) 来自 TCNQ 分子下方且靠近 H 原子的 Mo-d 电子, 价带顶 (VBM) 来自 Mo 原子的 p 电子, 从图 5 的部分电荷密度图中可以得出: 局域能级全来自于有机分子 TCNQ 中 S-p 和 C-p 电子. 吸附受主杂质 TCNE 的单层  $\text{MoS}_2$  的导带底 (CBM) 主要来自 TCNE 分子下方的 Mo-d 电子, 也有少部分是由 TCNE 分子下方周围的 Mo 原子的 d 电子贡献, 价带顶 (VBM) 来自 Mo-P 电子, 局域能级全来自于有机分子 TCNE 中 C-p 和 N-p 电子. 掺杂施主杂质 TTF 的单层  $\text{MoS}_2$  的导带底 (CBM) 主要来自 TTF 分子下方周围且靠近 H 原子的 Mo-d 电子, 也有少部分是由 TCNE 分子下方周围的且

离 H 原子较远的 Mo-d 电子贡献, 价带顶 (VBM) 来自 Mo-p 电子, 局域能级全来自于有机分子 TTF 中 C-p 和 N-p 电子. 以上结果表明有机分子掺杂会导致  $\text{MoS}_2$  单层结构中 Mo 原子的电子出现局域化.

为了解释在不同的体系中, 对于 CBM 和 VBM 电荷的分布, 本文还对  $\text{MoS}_2$ -TTF,  $\text{MoS}_2$ -TCNQ,  $\text{MoS}_2$ -TCNE 等三个体系做了差分电荷密度, 其结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 三种不同的吸附分子都发生了电荷重排, 正负电荷发生了分离, 在分子的边缘处出现了正电荷聚集的现象, 通过这个电荷重排在吸附的有机小分子内部出现电偶极矩, 通过这个电偶极矩的作用使得单层  $\text{MoS}_2$  分子中 Mo-d 电子发现了重新分布, Mo-d 电子和有机分子的边缘相互吸引, 是导致上述 Mo-d 电子局域化的原因. 这点和极性有机分子吸附在 Si 表面的现象是类似的 [27].

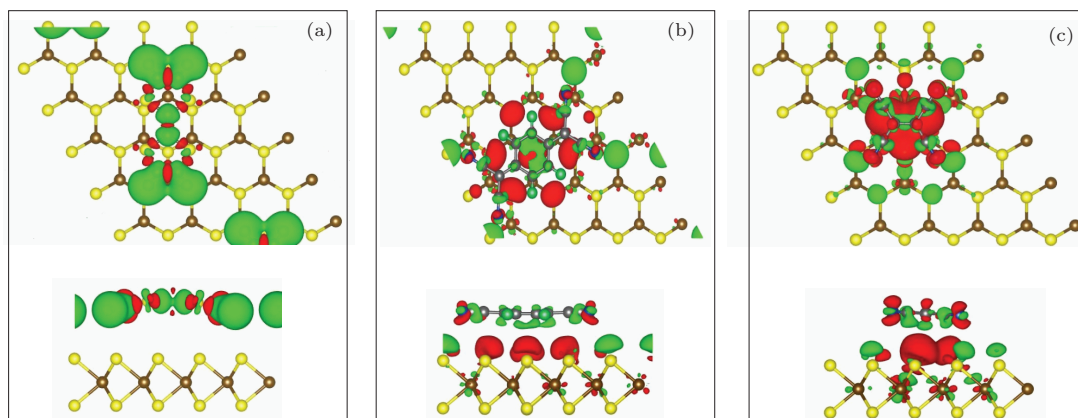


图6 (网刊彩色) 不同构型体系的差分电荷密度图 (a), (b), (c) 分别表示吸附 TTF, TCNQ, TCNE 三种分子的单层  $\text{MoS}_2$  的结构  $\text{MoS}_2$ -TTF,  $\text{MoS}_2$ -TCNQ,  $\text{MoS}_2$ -TCNE 的差分电荷密度图

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势的方法研究了通过化学掺杂方式吸附不同有机分子对单层  $\text{MoS}_2$  电子性质的影响. 结合能计算表明单层  $\text{MoS}_2$  吸附 TTF, TCNQ, TCNE 不同分子的结合能分别为  $-57.2$  meV/cell,  $-97.8$  meV/cell,  $-217.2$  meV/cell, 有机分子与  $\text{MoS}_2$  单层衬底间的相互作用主要是范德瓦尔斯作用力; 同时, 结合能计算表明在  $\text{MoS}_2$  单层上吸附有机分子进行  $\text{MoS}_2$  的化学掺杂是可行的, 吸附后有机分子发生了不同程度的形变. 电子结构计算表明吸附不同有机分子的单层  $\text{MoS}_2$  结构均表现出间接带隙

的特征, 同时能带结构还表明吸附 TTF 分子的单层  $\text{MoS}_2$  结构表现出 n 型导电性质, 而吸附 TCNQ, TCNE 两种分子的单层  $\text{MoS}_2$  结构均表现出 p 型导电性质, 说明通过有机分子进行分子吸附来实现对  $\text{MoS}_2$  单层的掺杂是可行的, 并且可以通过改变吸附的分子类型来实现对单层  $\text{MoS}_2$  的到点类型以及对带隙的调控. 最后, 电荷密度表明吸附后的结构的导带底均由有机分子周围或者下方的 Mo-d 电子提供, 价带顶由 Mo-d 电子提供, 所以吸附有机分子后的结构的杂质能级表现出局域化, 为工艺生产及应用奠定了一定基础. 本文的结果将对单层  $\text{MoS}_2$  在电子器件及光电子器件方面的应用提供理论基础和指导.

## 参考文献

- [1] Ahn H S, Kim J M, Park C, Jang J W, Lee J S, Kim H, Kaviany M, Kim M H 2013 *Sci. Rep.* **3** 1960
- [2] Ai W, Xie L H, Du Z Z, Zeng Z Y, Liu J Q, Zhang H, Huang Y H, Huang W, Yu T 2013 *Sci. Rep.* **3** 2341
- [3] Allain A, Han Z, Bouchiat V 2012 *Nat. Mater.* **11** 590
- [4] Ataca C, Şahin H, Ciraci S 2012 *J Phys. Chem. C* **116** 8983
- [5] Gong J 2012 *Chem. Rev.* **112** 2987
- [6] Peng Q, Crean J, Dearden A K, Huang C, Wen X, Bordas S P A, De S 2013 *Mod. Phys. Lett. B* **27** 1330017
- [7] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. rev.* **113** 3766
- [8] Kong D, Wang H, Cha J J, Pasta M, Koski K J, Yao J, Cui Y 2013 *Nano lett.* **13** 1341
- [9] Matte H S S R, Gomathi A, Manna A K, Late D J, Datta R, Pati S K, Rao C N R 2010 *Angew. Chem. Int. Edit.* **49** 4059
- [10] Wu M S, Xu B, Liu G, OuYang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 227102]
- [11] 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
- [12] 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]
- [13] Miranda D A, Cartoixa X, Cruz I M, Rurali R 2010 *Nano Lett.* **10** 3590
- [14] Cheng J, Wang W L, Mosallaei H, Kaxiras E 2013 *Nano Lett.* **14** 50
- [15] Coletti C, Forti S, Principi A, Emtsev K V, Zakharov A A, Daniels K M, Daas B K, Chandrashekhhar M V S, Ouisse T, Chaussende D, MacDonald A H, Polini M, Starke U 2013 *Phys. Rev. B* **88** 155439
- [16] Liu H, Liu Y, Zhu D 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3335
- [17] Mouri S, Miyauchi Y, Matsuda K 2013 *Nano Lett.* **13** 5944
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [19] Wu Q, Liu J, Dong Q M, Liu Y, Liang P, Shu H B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 067101 (in Chinese) [吴琼, 刘俊, 董前民, 刘阳, 梁培, 舒海波 2014 物理学报 **63** 067101]
- [20] Porezag D, Pederson M R 1999 *Phys. Rev. A* **60** 2840
- [21] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [22] Rovira C 2004 *Chem. Rev.* **104** 5289
- [23] Metzger R M 1999 *Accounts Chem. Res.* **32** 950
- [24] Liang P, Liu Y, Wang L, Wu K, Dong Q M, Li X Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 153102 (in Chinese) [梁培, 刘阳, 王乐, 吴珂, 董前民, 李晓艳 2012 物理学报 **61** 153102]
- [25] Pan H, Zhang Y W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 7280
- [26] Tang Q, Zhou Z, Chen Z 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 18531
- [27] Xu Y, Hofmann O T, Schlesinger R, Winkler S, Frisch J, Niederhausen J, Vollmer A, Blumstengel S, Henneberger F, Koch N, Rinke P, Scheffler M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 226802

# First principles study on molecule doping in MoS<sub>2</sub> monolayer<sup>\*</sup>

Liu Jun Liang Pei<sup>†</sup> Shu Hai-Bo Shen Tao Xing Song Wu Qiong

(College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

( Received 25 January 2014; revised manuscript received 27 February 2014 )

## Abstract

The chemical doping of organic molecules adsorbed on MoS<sub>2</sub> monolayers are systematically studied by using plane-wave pseudo-potential method based on the density functional theory. Our results indicate that the interaction between organic molecules and the MoS<sub>2</sub> monolayer substrate is of van der Waals' type of force. Structure of monolayer MoS<sub>2</sub> which adsorbs different organic molecules, exhibits indirect bandgap characteristics, and the energy band structure of monolayer MoS<sub>2</sub> which adsorbs TTF molecules exhibits n-type conducting characteristics. However, the structures of monolayer MoS<sub>2</sub> which adsorbs TCNQ or TCNE molecules would exhibit p-type conductivity characteristics. Thus, the results indicate that the doping type of molecules in monolayer MoS<sub>2</sub> can be regulated by adsorbing different molecules. Results of this study may provide a theoretical basis for single-layer MoS<sub>2</sub> transistor and guidance for it in the application.

**Keywords:** density functional theory, MoS<sub>2</sub>, organic molecules adsorption, molecule doping

**PACS:** 71.15.Mb, 68.47.Pe, 61.72.U–

**DOI:** 10.7498/aps.63.117101

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61006051, 61177050), the College students in Zhejiang Province Science and Technology Innovation Activities Plan, China (Grant No. 2013R409016), and the Science and Technology Department of Zhejiang Province Public Interest Research Technology, China (Grant No. 2013C31068).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [plianghust@gmail.com](mailto:plianghust@gmail.com)