石墨烯/C_3N 范德瓦耳斯异质结的可调电子特性和界面接触*

黄敏 李占海 程芳†

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

(2023 年 3 月 4 日收到; 2023 年 4 月 19 日收到修改稿)

基于石墨烯的范德瓦耳斯异质结既可以调节石墨烯的电子特性, 还可以保留原始单层材料的优越特性. 利用第一性原理, 本文系统地研究了石墨烯/C_3N 范德瓦耳斯异质结的结构、电接触类型及光学性质. 研究表明, 平衡态下异质结中存在仅为 0.039 eV 的准 p 型欧姆接触. 外加电场能调控异质结界面的接触类型, 实现 p 型肖特基接触到欧姆接触的转变. 垂直应变可以同时调控石墨烯和 C_3N 的投影能带, 甚至为石墨烯打开了一个不可忽视的带隙 (360 meV). 外加电场和施加垂直应变这两种物理方法都能对异质结中石墨烯层的载流子掺杂类型和浓度进行有效调制. 石墨烯层的载流子掺杂浓度的增大通过电场的调制更显著. 与单层石墨烯和 C_3N 相比, 两者构成的范德瓦耳斯异质结的光学响应范围和光吸收率均得到了提高. 光谱中的主吸收峰高达 10^6 cm^{-1}. 这些结果不仅为基于石墨烯/C_3N 范德瓦耳斯异质结器件的设计提供了有价值的理论指导, 还为异质结在光电纳米器件和场效应晶体管器件应用提供了新的思路和设计.

关键词: 范德瓦耳斯异质结, 肖特基接触, 欧姆接触, 电接触

PACS: 71.15.Mb, 71.20.–b, 79.60.Jv, 73.40.Lq **DOI:** 10.7498/aps.72.20230318

1 引 言

石墨烯 (graphene, Gr) 的成功制备[1] 及其优异的物理性能[2–4] 引发了对二维 (two dimensional, 2D) 材料的广泛研究. 然而 Gr 不具有带隙, 这使其成为制造纳米电子器件的最大障碍. 2D 半导体材料 C_3N 于 2016 年被成功合成, 具有高电导率 (0.72 S/cm), 是同类材料 (6.28×10^{-11} S/cm) 的 10^{10} 倍[5], 其带隙可以通过改变材料尺寸进行调控. 单层 C_3N 制成的背栅场效应晶体管 (field effect transistors, FET) 具有 5.5×10^{10} 的高开关电流比[6]. 打开 Gr 带隙的方法有形成 Gr 纳米带[7] 和对 Gr 表面进行化学修饰, 例如氢化[8]、化学掺杂替代[9,10] 和层效应[11,12] 等方法. Gr 与 2D 材料堆叠而成的范德瓦耳斯异质结 (van der Waals Heterojunctions, vdWH) 不仅可以打开 Gr 带隙, 同时保留 Gr 及与其堆叠材料的优异性能, 例如高迁移率和高光吸收率[13–15]. 除了使用优良材料制造通道, 解决二维材料界面接触问题也可以提升器件性能[16]. 费米钉扎 (Fermi level pinning, FLP) 效应违反肖特基-莫特规则[17], 该效应会阻碍肖特基势垒高度 (Schottky barrier height, SBH)[18,19] 的调制. 而大 SBH 会阻碍电子输运, 从而显著影响 2D 半导体 FET 性能. 形成 FLP 效应的主要原因是, 金属缺陷/失序产生的缺陷能级[20–21] 可以接受大量的电子或空穴, 导致费米能级 (E_F) 不能上升或下降, 形成 E_F 钉扎不动的现象. 此外, 异质结界面处较大的应变和悬空化学键改变界面特征、界面电荷重新分布形成的界面偶极子[22] 也会形成 FLP 效应. 由 2D 材料堆叠构成的 vdWH 依靠 vdW 相互作用可以显著避免化学无序, 并大大减少形成的界面

* 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室和长沙理工大学研究生科研创新项目 (批准号: CXCLY2022148) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chengfang@csust.edu.cn

© 2023 中国物理学会 Chinese Physical Society http://wulixb.iphy.ac.cn

偶极子, 来抑制 FLP 效应, 进而可以通过外部电场和垂直应变对 SBH 进行有效调控. 可调制的 SBH 有利于提高纳米电子器件性能, 目前可用于二极管[23]、FET 器件[24] 和太阳能电池[25]. 实验研究表明, 基于 Gr 的 vdWH 可以使用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 等方法制造[13] 和机械剥离[26]. 由 Gr 和 C_3N 组成的 vdWH 的电接触特性[27]、应变调制[28] 已有研究, 本文将主要研究由 Gr 单层和 C_3N 单层构成的 vdWH 在外加电场和垂直应变调制作用下的界面电接触类型、异质结中 Gr 层的载流子掺杂类型和浓度以及异质结的光学特性.

基于第一性原理计算, Gr/C_3N vdWH 形成 p 型肖特基接触, SBH 仅为 0.039 eV, 也可称为准 p 型欧姆接触. 外加电场和垂直应变可以有效地调节 Gr/C_3N vdWH 的 SBH. 界面处的电接触可以通过外加电场从 p 型肖特基接触调制为 n 型肖特基接触或欧姆接触. 垂直应变可以更有效地同时调制异质结中 Gr 层和 C_3N 层的带隙宽度, 这与其他半导体异质结不同. 在压缩状态下, Gr/C_3N vdWH 中 Gr 的狄拉克锥处有不可忽略的 360 meV 带隙. 此外, 异质结中的 Gr 层的载流子掺杂类型和浓度都可以通过外加电场和垂直应变作用进行有效调节, 可以实现 10^{13} cm^{-2} 的高掺杂浓度. Gr/C_3N vdWH 结合了原始 Gr 单层和 C_3N 单层的优点, 增强了对可见光、紫外光和红外光区域的光吸收率. 这些发现对设计基于 Gr 和 C_3N 异质结的高性能可控肖特基纳米器件、光催化材料和太阳能光电器件等具有一定理论意义.

本文结构如下, 第 2 节提供计算细节, 第 3 节介绍了异质结的结构、电接触类型调制和光学特性的主要结果, 第 4 节给出结论.

2 计算方法

本文工作均在 Quantum Atomistix Toolkit 软件包中实现[29]. 通过基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法进行几何优化, 结构稳定性评估以及电子特性和光学特性的计算. 其中价电子波函数展开使用原子轨道的线性组合 (linear combination of atomic orbitals, LCAO), 交换关联势由广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)[30] 中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 广义函数来描述. 长程 vdW 相互作用由 Grimme DFT-D2 色散校正方法来描述. 实空间密度网格截断能设置为 150 Rydberg (1 Rydberg = 13.606 eV). 几何优化收敛标准中能量与原子残余力分别为 10^{-5} eV 和 10^{-2} eV/Å, 使用 MP 法对布里渊区进行 13×13×1 的 K 点采样, 用于所有结构优化、电子特性和光学特性计算. Z 方向采用 40 Å的真空层来消除相邻层之间的相互作用. 为简单起见, 在电子结构计算中将 E_F 都设为零.

3 计算结果与讨论

3.1 Gr/C_3N vdWH 的结构模型

单层 Gr 的晶格常数为 2.46 Å, 而单层 C_3N 的晶格常数为 4.81 Å, 这与文献 [31—34] 研究结果一致. C_3N 的晶格常数非常接近于 Gr 晶格常数的 2 倍, 这有利于后续构建应变影响极小的超级单胞. 本文采用 1×1 的 C_3N (4.81 Å) 和 2×2 的 Gr (4.92 Å) 单层来构建异质结超级单胞, 此时晶格失配率为 2.2%, 与 Gr/GeTe 异质结 (1.9%)[35] 和 Gr/PbI_2 异质结 (2.1%)[36] 的晶格失配率相当.

考虑到 Gr/C_3N vdWH 的不同堆叠模型可能具有不同的特性[35], 本文先假设了 3 种最有可能的堆叠模型, 即 Top 模型、Bridge 模型和 Hole 模型. Top 模型是 AA 堆叠, Bridge 模型和 Hole 模型是两种晶格错位距离不同的 AB 堆叠. 计算 3 种模型的异质结总能量以此定量分析 3 种模式的稳定性, 结果显示 Top 模型的总能量是最有利的堆叠模型. 因此, 接下来的异质结的讨论和分析都是以 Top 模型为基础进行的. 图 1(a), (b) 显示了 Top 模型的顶视图和侧视图.

层间结合能 E_b 的计算方法为

$$E_b = \left(E_{\text{Graphene/C}_3\text{N}} - E_{\text{Graphene}} - E_{\text{C}_3\text{N}}\right)/A, \quad (1)$$

其中 A 是界面面积, $E_{\text{Graphene/C}_3\text{N}}$ 是异质结构的总能量, E_{Graphene} 和 $E_{\text{C}_3\text{N}}$ 分别是单层 Gr 和单层 C_3N 的能量. 优化后的异质结的平衡层间距为 3.15 Å, 与类似异质结如 Gr/SnS(3.32 Å)[37] 和 Gr/GeC(3.41 Å)[38] 相当. 相应的层间结合能 E_b 是–75.96 meV/Å^2, 这接近于 Gr/$MoSe_2$ 异质结 (–24.90 meV/Å^2)[39] 和 Gr/GeP(–31.42 meV/Å^2)[40] 的情况. 负的结合能表明 Gr/C_3N vdWH 的形成是一个放热过程.

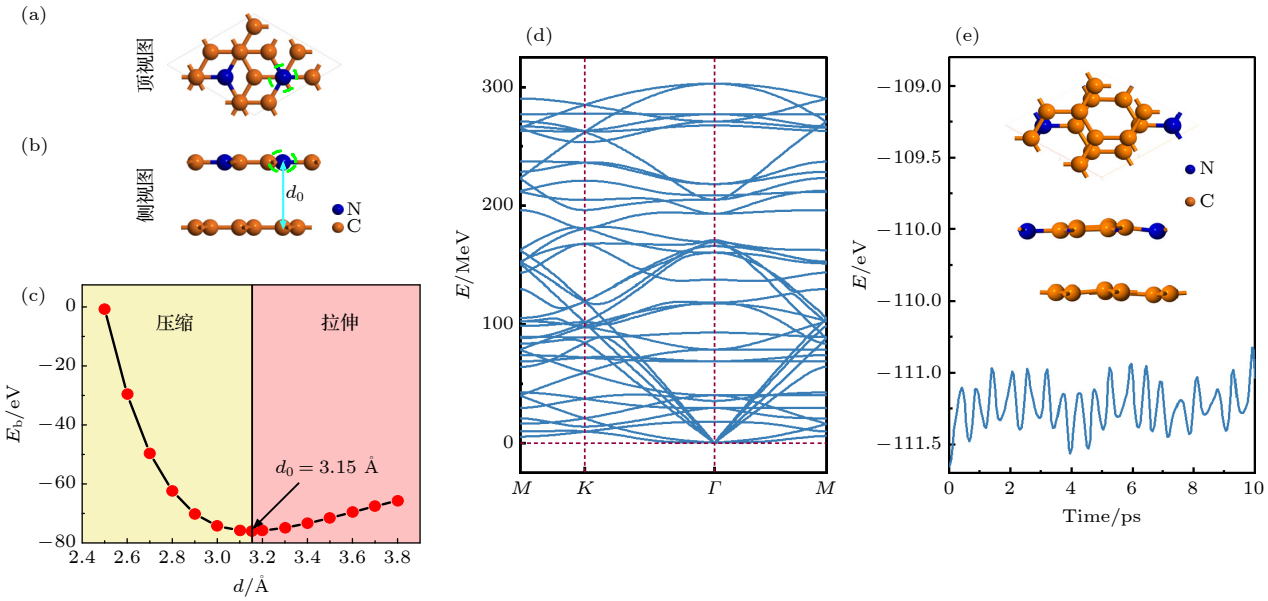

图 1 (a) Top 堆叠模式的顶视图, 蓝色为 N 原子, 橙色为 C 原子; (b) Top 堆叠模式的侧视图, d_0 是平衡层间距 (3.15 Å); (c) 层间结合能作为层间距 d 的函数, 黄色 (红色) 背景对应于垂直压缩 (拉伸) 应变; (d) Gr/C_3N vdWH 平衡态下的声子谱; (e) 温度为 300 K 的分子动力学模拟, Gr/ C_3N vdWH 总能量在时长为 10 ps 内的变化, 插图为模拟结束时的结构

Fig. 1. (a) Top view of the Top mode with N atoms in blue, C atoms in orange; (b) side view of the top mode configuration, d_0 is the equilibrium interlayer spacing (3.15 Å); (c) interlayer binding energy as a function of the interlayer distance d, the yellow (red) background corresponds to the applied vertical compressive (stretch) strain; (d) phonon spectrum of Gr/C_3N vdWH in equilibrium; (e) molecular dynamics simulation at a temperature of 300 K, the total energy of Gr/C_3N vdWH varies over a time duration of 10 ps. The inset shows the structure at the end of the simulation.

图 1(c) 所示为层间结合能 E_b 随层间距的变化. 当层间距从 2.50 Å增大到 3.15 Å时, 层间结合能迅速减小. 层间距从 3.15 Å增大到 3.80 Å, 层间结合能开始缓慢增大. 因此层间距为 3.15 Å的结构是最稳定的结构, 这与优化后的平衡层间距结果一致.

计算异质结的声子谱结构和分子动力学模拟可以进一步分析 Gr/C_3N vdWH 平衡态热动力学稳定性. 图 1(d) 所示为 Gr/C_3N vdWH 平衡态声子谱结构, 在整个布里渊区内, 异质结声子谱没有虚频, 意味着异质结具有良好的动力学稳定性. 图 1(e) 所示为 300 K 温度、10 ps 内异质结的总能量变化. 计算中使用了 Nosé-Hoover 方法, 有 3 个并发的恒温器控温. 图 1(e)插图给出了 10 ps 后 Gr/C_3N vdWH 晶体结构的顶视图和侧视图. 整个模拟过程中, 能量波动较小, 且异质结在 10 ps 后二维周期性结构没有被破坏, 所有原子都只在平衡位置附近振动, 没有出现原子键断裂的情况, 可以说明 Gr/C_3N vdWH 具有良好的热稳定性.

负的层间结合能、微小的错配率 (2.2%)、Gr 和 C_3N 具有相同的六方晶格几何结构以及良好的热动力学稳定性, 都表明 Gr/C_3N vdWH 是一个稳定的结构. 此外, 石墨烯基异质结[41–44]、类 C_3N 的碳氮化合物, 例如 C_3N_4, C_3N_5 等[45–47] 构成的异质结都已被成功制备, 为 Gr/C_3N vdWH 实际制造提供了丰富经验. 因此 Gr/C_3N vdWH 在实验和应用中被制造出来的可能性非常大.

3.2 Gr/C_3N vdWH 的电子特性

金属和半导体接触时, 在界面处会出现几种可能的电接触, 主要是肖特基接触和欧姆接触. 这两种类型的电接触主要取决于半导体能带边缘相对于 E_F 的位置. 肖特基势垒高度 (SBH) 可以根据以下公式计算:

$$\begin{aligned} \Phi_n &= E_{CBM} - E_F, \\ \Phi_p &= E_F - E_{VBM}, \end{aligned} \tag{2}$$

其中 E_{CBM} 为半导体的导带底 (conduction band minimum, CBM) 能级, E_{VBM} 为价带顶 (valence band maximum, VBM) 能级, Φ_n 和 Φ_p 分别为 n 型 SBH 和 p 型 SBH. 为了分析 Gr 和 C_3N 之间的电接触特性, 图 2 所示为 Gr/C_3N vdWH 平衡态 (3.15 Å) 下的投影能带、沿 Z 方向的平面平均电荷密度差和静电势.

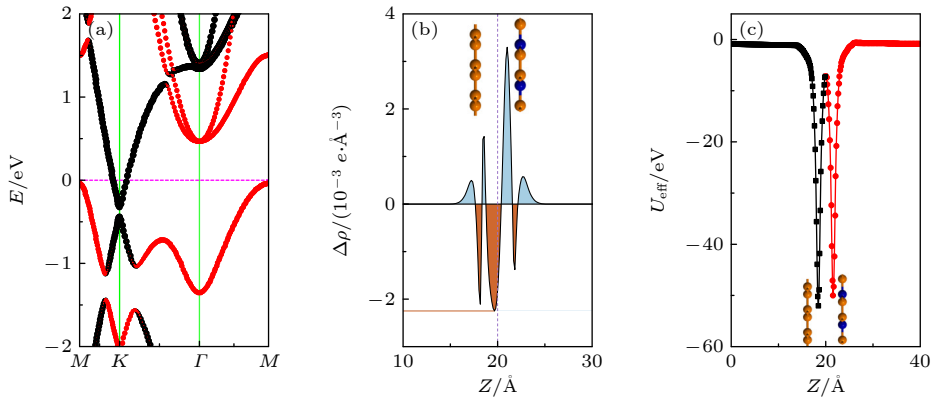

图 2 (a) Gr/C_3N vdWH 平衡态下的投影能带, 黑色部分是 Gr 的能带, 红色部分是 C_3N 的能带; (b) 平面平均电荷密度差, 橙色部分表示电子积累, 蓝色部分表示电子耗尽; (c) Gr/C_3N vdWH 在沿 Z 方向的平衡层间距的静电势. 黑色部分是 Gr, 红色部分是 C_3N

Fig. 2. (a) Projected energy band of Gr/C_3N vdWH with equilibrium configuration. The black part corresponds to the energy band of Gr and the red part corresponds to the energy band of C_3N; (b) the plane-average deformation charge density, the orange part indicates electron accumulation, the blue part indicates electron depletion; (c) electrostatic potential of Gr/C_3N vdWH at the equilibrium interlayer spacing along the Z-direction, the black part corresponds to Gr and the red part corresponds to C_3N.

图 2(a) 所示为平衡态的投影能带, 其中黑线为 Gr 的能带, 红线为 C_3N 的能带, 可以清楚地看到, Gr/C_3N vdWH 保留了单层 Gr 和单层 C_3N 的电子特性, 这与文献 [48] 的研究一致. 特别是在 Gr/C_3N vdWH 中, Gr 的 K 点有一个较大的带隙 121 meV, 与类似异质结相比要大, 如 Gr/GeTe (2 meV)[35], Gr/$MoSe_2$ (39 meV)[39], Gr/Janus 2H-VSeX (X = S, Te) (50 meV)[49], Gr/bilayer-GaSe (10.4 meV)[50]. 与 VBM 的位置相比, CBM 更接近 E_F, 这意味着在 Gr/C_3N vdWH 界面上形成了一个 p 型肖特基接触. p 型 SBH 为 0.039 eV, 相对小于 Gr/MTe (M: Al, B) (0.72 eV, 0.57 eV)[33], Gr/GeTe (0.68 eV)[35] 和 Gr/PbI_2 (0.89 eV)[36], 如此小的 SBH 也可以称为准 p 型欧姆接触. 因此可以预测小 SBH只需要非常小外加电场或垂直应变便可以实现异质结电接触类型的转变.

平面平均电荷密度差可用于分析 vdWH 中的层间相互作用, 具体可以被定义为

$$\begin{aligned}\Delta\rho(Z) = &\int \rho_{\text{Graphene/C}_3\text{N}}(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &- \int \rho_{\text{Graphene}}(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &- \int \rho_{\text{C}_3\text{N}}(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y, \end{aligned} \tag{3}$$

其中 $\rho_{\text{Graphene/C}_3\text{N}}(x,y,z)$, $\rho_{\text{Graphene}}(x,y,z)$ 和 $\rho_{\text{C}_3\text{N}}(x,y,z)$ 分别为 Gr/C_3N vdWH、单层 Gr 和单层 C_3N 的电荷密度. 图 2(b) 所示为 vdWH 平衡态下沿 Z 方向的平面平均电荷密度差. 橙色部分表示电子积累, 蓝色部分表示电子耗尽. 当 Gr/C_3N vdWH 形成时, Gr 功函数 (4.23 eV) 和 C_3N 功函数 (2.94 eV)[51] 之间的大差异预计会引起异质结两层之间的电荷转移. 从图 2(b) 可以看出, 电子在 Gr 中的积累, 在 C_3N 中的耗尽, 形成内建电场. 内建电场反过来阻碍了电荷继续转移, 两种运动最终将达到平衡, 电子将在相反的一侧积累/消尽. 内建电场极大地阻碍了光生电子-空穴对的复合, 或促进了载流子的有效分离, 从而可以在很大程度上增加载流子的数量并延长其寿命[39], 这一点在光催化领域是有益的, 更多的载流子参与光催化, 可以提升光催化率.

两个异质结层间的静电势差可能在一定程度上影响载流子动力学和电荷注入[52]. 图 2(c) 所示为 Gr/C_3N vdWH 的平衡态沿 Z 方向的静电势的变化, 黑色部分对应于单层 Gr, 红色部分对应于单层 C_3N, 两单层之间有 2 eV 的电位差, 也解释了层间的电荷转移情况.

3.3 界面接触的调控

外加电场可以影响电荷转移和内建电场, 因此外加电场被证实可以调整 vdWH 电子特性[39]. 异质结制备的 FET 等器件是在一定外加电场下运作, 无法避免会受到外加电场的影响[53], 因此有必要研究在不同强度电场下 vdWH 电子特性. 本文在异质结界面外加垂直电场, 由 C_3N 指向 Gr 的沿 Z 方向为正方向, 电场所加方向与普遍惯例相同[54]. 在利用外部电场来调制异质结电接触类型, 希望

实现肖特基接触和欧姆接触的相互转换, 因为半导体器件一般需要利用金属电极输入或输出电流, 这就要求在金属和半导体之间形成良好的欧姆接触. 在超高频和大功率器件中, 欧姆接触是设计和制造中的关键问题之一.

图 3(a) 显示了 Gr/C_3N vdWH 中单层 Gr 和单层 C_3N 的 SBH 和带隙宽度随外加电场强度的变化曲线. 在没有外部电场时, Φ_n 为 0.46 eV, Φ_p 为 0.039 eV. Φ_n 和 Φ_p 之和大约等于半导体的带隙, 即 $E_g \approx \Phi_n + \Phi_p$. 随着正电场强度的增加, Φ_n 线性下降, 但 Φ_p 线性增加. 在临界正电场为 0.56 V/Å 时, $\Phi_n = \Phi_p$ (~0.25 eV). 当施加的正电场小于 0.56 V/Å时, 异质结保持 p 型肖特基接触不变. 但当施加的正电场超过 0.56 V/Å时, p 型肖特基接触就会转变为 n 型肖特基接触. 相反, 施加超过 –0.1 V/Å的负电场, Φ_p 变为负值, 因此成异质结界面转变为欧姆接触, 达到了肖特基接触和欧姆接触的相互转换的目的. 外加电场实现电接触类型转变的现象在很多类似的异质结也有体现, 例如 HfN_2/Gr 异质结[52] 和 Gr/WSeTe 异质结[54] 等.

为了更详细分析电场对异质结电子特性的影响, 本文进一步绘制了异质结在不同强度的负电场和正电场下的投影能带结构, 如图 3(b), (c) 所示. 总的来说, 电场强度从–0.6 V/Å到 0.8 V/Å, Gr 的狄拉克锥不断向上移动, 而 C_3N 的 CBM/VBM 不断向下移动. 这背后的物理机制是, 外加电场引起的空间静电势梯度由外加电场的大小和方向决定. 在负电场–0.1 V/Å时, Φ_p非常小 (0.01 eV), 进一步增加负电场, C_3N 部分的 VBM 向上移动并越过 E_F, 异质结实现了从 p 型肖特基接触到欧姆接触的转变, 这与图 3(a) 一致. 随着正电场强度增大, C_3N 的 CBM(VBM) 向 E_F靠拢 (远离), 即 Φ_n (Φ_p) 逐渐减小 (增大). 当正电场为 0.56 V/Å时, Φ_n正好等于 Φ_p, 进一步增大正电场, Φ_n 变得比 Φ_p小, 这表明异质结已经从 p 型肖特基接触转变为 n 型肖特基接触. 从图 3(b) 和图 3(c) 中绿色和紫色的区域变化可以清楚地看到 Φ_n 和 Φ_p的变化. 除了上述原因外, 由外加电场引起的材料的静电极化会改变材料的晶格电势分布, 界面偶极子和载流子外电场效应引起的漂移可以在异质结界面建立新的动态平衡, 这些都影响着异质结能带结构和电接触特性. 总之, 外加电场可以灵活地调制 SBH 和不同电接触类型之间的转换. 负电场有效地降低了 SBH, 从而使其易于电子传输, 而正电场则增大了 SBH, 从而抑制了电子传输, 这种 SBH 可调特性在肖特基器件中有重要的应用.

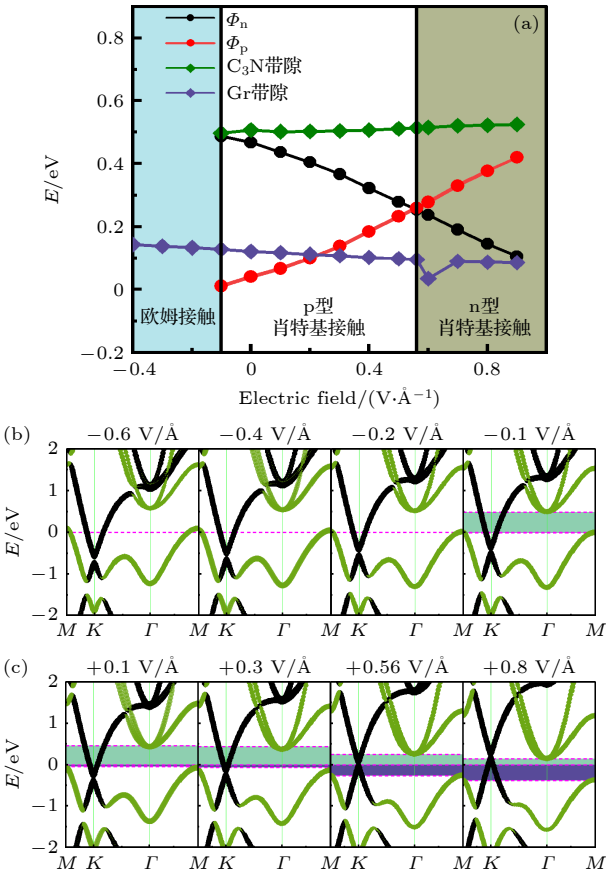

图 3 (a) Gr/C_3N vdWH 中单层 Gr 和单层 C_3N 的 SBH 和带隙宽度随外加电场强度变化曲线; (b) 不同强度正电场下异质结的能带结构; (c) 不同强度负电场下异质结的能带结构, 绿色 (紫色) 范围与 Φ_n (Φ_p) 相对应

Fig. 3. (a) Trend of SBH and band gap of Gr and C_3N in the Gr/C_3N vdWH with the electric field; (b) the band structure of heterojunction at different positive electric fields; (c) the band structure of heterojunction at different negative electric fields, the green (purple) range corresponds to Φ_n (Φ_p).

除了外部电场调制外, 垂直应变也可以有效地调制 SBH, 以提高电子器件的性能. 应用于异质结的垂直应变可以通过各种方式进行, 如粒子束辐照[35]、静水压[55,56]、机械应变[57]、基于外部温度场的热退火[58], 以及插入电介质层[59]. 本文通过施加垂直压缩和拉伸应变来调控 Gr/C_3N vdWH 的电子特性, 如图 4 所示. 图 4(a) 所示为 Gr/C_3N vdWH 中单层 Gr 和单层 C_3N 的 SBH 和带隙宽度随垂直应变强度的变化. 异质结从压缩状态到平衡状态 (即层间距从 2.50 Å增至 3.15 Å), Φ_n 和 Φ_p都在下

降, Φ_p下降更快. 而从平衡状态到拉伸状态 (即层间距从 3.15 Å增至 3.8 Å), Φ_n和Φ_p都缓慢下降. 这意味着 C_3N 的带隙E_g从压缩到平衡迅速下降 (2.50—3.15 Å), 但从平衡到拉伸 (3.15—3.8 Å) 保持不变. Gr 的带隙也随着层间距的增大而迅速下降, 然后基本保持不变. 出现这些结果的原因可能是在压缩应变下, 层间的轨道杂化增强, 电荷转移增强, 而在逐渐增强的拉伸应变下, 两层单层之间的相互作用越来越弱. 与图 3(a) 和图 4(a) 相比, 不难看出, 在 Gr/C_3N vdWH 中, 垂直应变对 Gr 和 C_3N 的带隙的调控比外部电场的调控更有效.

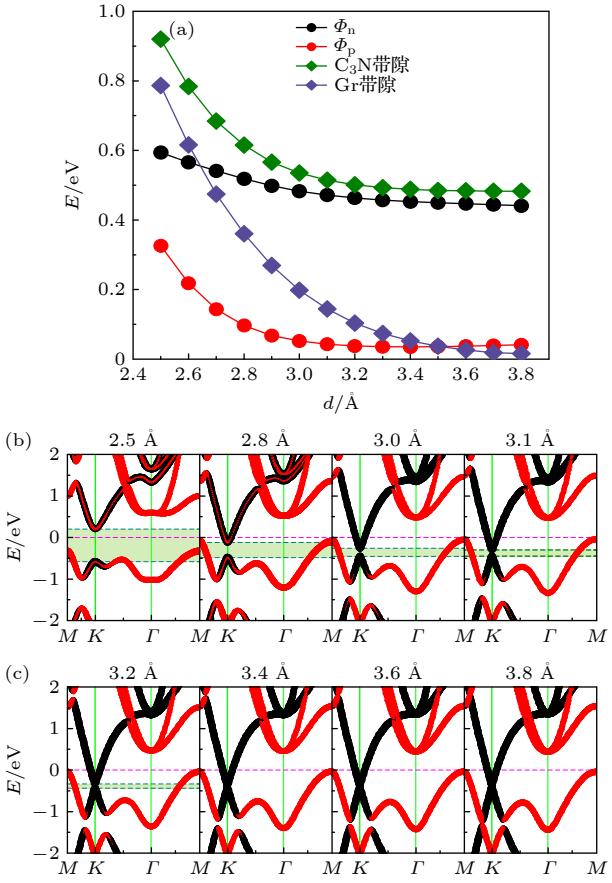

图 4 (a) Gr/C_3N vdWH 中单层 Gr 和单层 C_3N 的 SBH 和带隙随层间距 (d) 的变化曲线; (b) 异质结在压缩应变下的能带结构; (c) 拉伸应变下异质结的能带结构, 浅绿色范围对应于 Gr 被打开的带隙宽度

Fig. 4. (a) Trend of SBH and band gap of Gr and C_3N in the Gr/C_3N vdWH with the interlayer distance(d); (b) the band structure of the heterojunction under compressive strains; (c) the band structure of the heterojunction under tensile strain, the light green range corresponds to the band gap width of Gr being opened.

图 4(b) 和图 4(c) 分别显示了压缩和拉伸应变下 Gr/C_3N vdWH 的能带结构. 在层间距为 2.8 Å 的压缩应变情况下, 存在一个不可忽视的带隙 360 meV, 这比 Gr/C_3N vdWH 平衡状态下的带隙 (121 meV) 大得多. 当层间距小于 2.8 Å时, 由于异质结存在能带杂化, 打开的带隙不被考虑. 随着压缩应变的减小, 层间距进一步增大, 打开的带隙变得越来越小, 直到恢复 Gr/C_3N vdWH 中 Gr 的原狄拉克锥. 这意味着应变可以打开并调制 Gr/C_3N vdWH 中 Gr 的狄拉克点的带隙大小. 与压缩应变相比, 拉伸应变对 Gr/C_3N vdWH 中 Gr 带隙的影响要小得多, 这是由于 Gr 和 C_3N 之间的相互作用减小所致. 与平衡态下 C_3N 的 CBM 和 VBM 相比, 拉伸应变下 C_3N 的 CBM 减少, VBM 略有增加, 如图 4(c) 所示. 垂直应变还可以调节 Gr/C_3N vdWH 中的半导体带隙宽度, 这与其他半导体异质结构 (如 Gr/PbI_2[36], Gr/$MoSe_2$[39] 和 Gr/WSeTe[54]) 明显不同, 在这些异质结中, 垂直应变调制未能调制半导体带隙宽度.

3.4 Gr 层载流子掺杂类型和浓度的调控

外加电场和垂直应变不仅影响异质结能带边缘的位置, 而且还导致 Gr 狄拉克锥相对于E_F的移动. 用$\Delta E_D = E_D - E_F$来描述 Gr 狄拉克锥相对于E_F的移动. 这里ΔE_D是狄拉克锥的能量位置. $\Delta E_D > 0$, Gr 在异质结中显示 p 型 (空穴) 掺杂; 而$\Delta E_D < 0$, 异质结中 Gr 层显示 n 型 (电子) 掺杂. 载流子掺杂浓度由以下公式计算[60]:

$$N_{h/e} = \frac{(\Delta E_D)^2}{\pi^2 {v_F}^2}, \tag{4}$$

其中$\hbar$是约化普朗克常数, v_F是费米速度 (10^6 m/s).

图 5(a) 和图 5(b) 所示为 Gr/C_3N vdWH 中ΔE_D和掺杂载流子浓度$N_{h/e}$随层间距的变化. 层间距小于或等于 2.7 Å时, 保持 p 型掺杂, 当层间距增大超过 2.7 Å时, 狄拉克点逐渐从E_F以下移动到E_F以上, 掺杂类型转换为 n 型掺杂. 当层间距从 2.5 Å增大到 2.7 Å时, p 型掺杂浓度迅速下降, 而在层间距离 2.7 Å时 p 型掺杂浓度变为零. 随着层间距进一步增大, n 型掺杂浓度迅速增大, 在层间距为 3.7 Å时高达 10^{13} cm^{-2}. 外加电场同样也可以改变 Gr/C_3N vdWH 中载流子的掺杂类型和掺杂浓度, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示. 在+0.5—+0.6 V/Å的电场范围内, ΔE_D保持为零, 这意味着 Gr 的狄拉克点正好位于 Gr/C_3N vdWH 的E_F. 施加大于+0.6 V/Å的正电场, 狄拉克点相对于E_F线性上移,

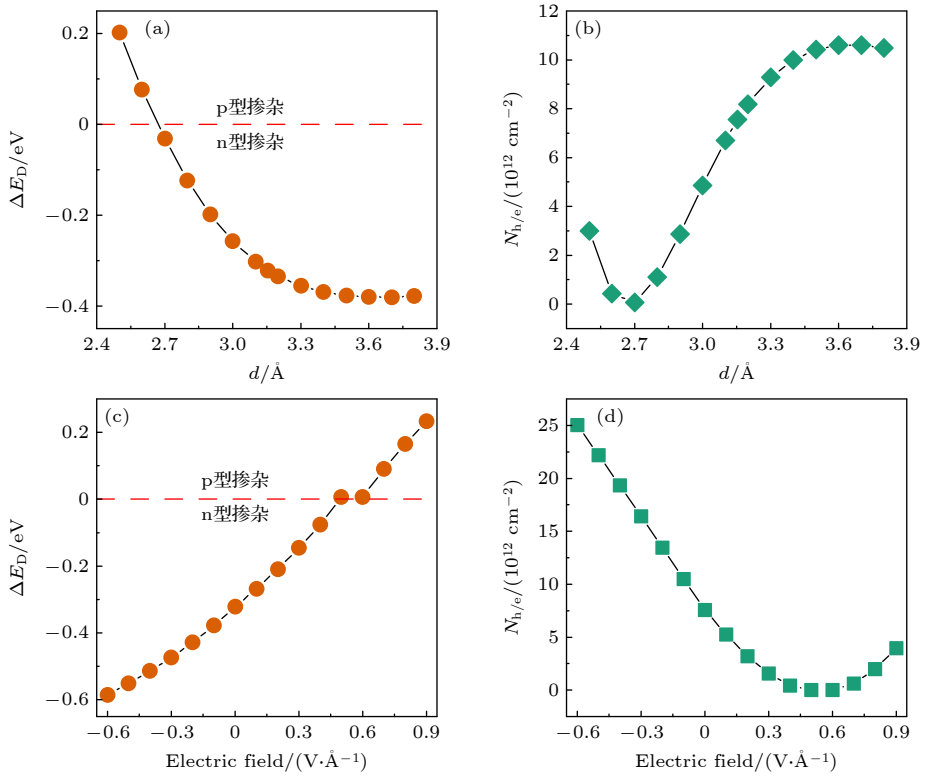

图 5 (a) 不同层间距下的 ΔE_D; (b) 掺杂载流子浓度 $N_{h/e}$作为层间距的变化曲线; (c) 不同强度电场下的 ΔE_D; (d) 掺杂载流子浓度 $N_{h/e}$随着外加电场的变化

Fig. 5. (a) ΔE_D at different interlayer distances; (b) doped carrier concentration $N_{h/e}$ as a function of interlayer distance; (c) ΔE_D at different electric fields; (d) doped carrier concentration $N_{h/e}$ as a function of applied electric field.

掺杂类型为 p 型掺杂. 相反, 施加小于+0.5 V/Å的正电场或负电场, 狄拉克点相对于 E_F线性下移, 意味着 n 型掺杂. 负电场为–0.6 V/Å, 电子掺杂浓度达到 2.5×10^{13} cm^{-2}. 当施加的电场从–0.6 V/Å变化到+0.5 V/Å时, 电子掺杂浓度迅速下降到零. 进一步增大正电场, 空穴掺杂浓度线性增大.

与垂直应变调制相比, 外加电场对载流子浓度的调制更强, 这一结论与 Gr/MoXY[61] 中的结论相似. 垂直应变和外部电场的调制都可以达到 10^{13} cm^{-2} 的高掺杂浓度, 与其他 Gr 基异质结相比高, 如 Gr/InP_3(10^{11} cm^{-2})[62]. 更高的载流子浓度可以使光电纳米器件的性能更好, 可以用来设计高电子迁移率的晶体管.

3.5 Gr/C_3N vdWH 的光学特性

图6 显示了单层Gr、单层C_3N 和Gr/C_3N vdWH在优化平衡态 (3.15 Å) 下的光吸收率随能量的变化. 该异质结结合了原始 Gr 单层和 C_3N 单层的优点. 整个光吸收范围加宽, 可见光、紫外光和红外光区域的光吸收率都得到了一定程度的增强. 可见光和紫外光吸收率高达 10^5 cm^{-1}, 光谱中主吸收峰 (4.27 eV) 和次吸收峰 (1.72 eV) 更是高达 10^6 cm^{-1}. 以上结果表明, Gr/C_3N vdWH 有望应用于纳米光电器件, 如激光器、太阳能电池、光催化剂、光催化纳米器件以及光传输器件等.

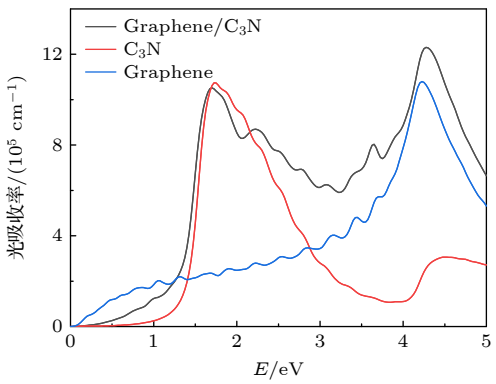

图 6 单层 Gr、单层 C_3N 和 Gr/C_3N vdWH 的光吸收率

Fig. 6. The optical absorbance of monolayer Gr, monolayer C_3N, and Gr/C_3N vdWH.

4 结 论

总之, 本文研究了 Gr/C_3N vdWH 的电学特性和光学特性. 单层 Gr 和单层 C_3N 通过弱 vdW

相互作用堆叠结合, 有效抑制了 FLP 效应, 使得单层 Gr 和单层 C_3N 的本征电子特性都没有被破坏, 并且可以调制 SBH. 构成的平衡态 Gr/C_3N vdWH 形成 p 型肖特基接触, SBH 仅为 0.039 eV, 也可称为准 p 型欧姆接触, 比类似的 Gr 基 vdWH 异质结的 SBH 小, 只需外加小电场–0.1 V/Å就可以实现 p 型肖特基接触到欧姆接触的转变. 施加 0.56 V/Å 正向电场也可以实现, p 型肖特基接触到 n 型肖特基接触的转变. 垂直应变主要是压缩 (拉伸) vdWH 来增强 (减弱) 异质结之间的相互作用实现调制. 垂直应变还可以同时调制 Gr/C_3N vdWH 中 Gr 和 C_3N 的带隙, 这是其他 vdWH 的应变调制所不能实现的. 特别的是, 在 Gr/C_3N vdWH 中, 通过压缩应变可以打开 Gr 狄拉克锥处约 360 meV的带隙. 载流子的掺杂类型和浓度也可以通过施加的电场和垂直应变进行有效调控, 外加电场和垂直应变的调制都可以实现 10^{13} cm^{-2} 的高掺杂浓度. 与垂直应变调制相比, 外加电场对载流子浓度的提高更为明显. Gr/C_3N vdWH 结合了原有单层 Gr和单层 C_3N 的优点, 增强了对可见光、紫外光和红外光区域的光吸收率. 这些发现可以为理解 Gr/C_3N vdWH 的物理性质提供理论指导, 为纳米电子和光电子器件的应用提供了新的思路.

参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D E, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666

[2] Nandanapalli K R, Mudusu D, Lee S 2019 *Carbon* **152** 954

[3] Aditya D G, Abhay R S, Vilasrao J K 2017 *Current Drug Targets.* **18** 724

[4] Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

[5] Liu S X, Li Z J, Ge Y Q, Wang H D, Yue R, Jiang X T, Li J Q, Wen Q, Zhang H 2017 *Photonics Res.* **5** 662

[6] Mahmood J, Lee E K, Jung M, Shin D, Choi H J, Seo J M, Jung S M, Kim D, Li F, Lah M S, Park N, Shin H J, Oh J H, Baek J B 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** 7414

[7] Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S W, Dai H J 2008 *Science* **319** 1229

[8] Son J, Lee S, Kim S J, Park B C, Lee H K, Kim S, Kim J H, Hong B H, Hong J 2016 *Nat. Commun.* **7** 13261

[9] Fan X F, Shen Z X, Liu A Q, Kuo J L 2012 *Nanoscale* **4** 2157

[10] Shinde P P, Kumar V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125401

[11] Cui Z, Ren K, Zhao Y M, Wang X, Shu H B, Yu J, Tang W C, Sun M L 2019 *Appl. Surf. Sci.* **492** 513

[12] Chen D C, Lei X L, Wang Y N, Zhong S Y, Liu G, Xu B, Ouyang C Y 2019 *Appl. Surf. Sci.* **497** 143809

[13] Pierucci D, Henck H, Avila J, Balan A, Naylor C H, Patriarche G, Dappe Y J, Silly M G, Sirotti F, Johnson A C 2016 *Nano. Lett.* **16** 4054

[14] Chen H, Zhao J, Huang J, Liang Y 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 7447

[15] Pham K D, Hieu N N, Phuc H V, Fedorov I A, Duque C A, Amin B, Nguyen C V 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 171605

[16] Allain A, Kang J, Banerjee K, Kis A 2015 *Nat. Mater.* **14** 1195

[17] Mott N F 1939 *MPS* **171** 27

[18] Tung R T 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011304

[19] Liu Y, Guo J, Zhu E B, Liao L, Lee S J, Ding M N, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X F 2018 *Nature* **557** 696

[20] Bardeen J 1947 *Phys. Rev.* **71** 717

[21] Hasegawa H, Sawada T 1983 *Thin Solid Films* **103** 119

[22] Amsalem P, Niederhausen J, Wilke A, Heimel G, Schlesinger R, Winkler S, Vollmer A, Rabe J, Koch N 2013 *Phys. Rev. B* **87** 035440

[23] Zhou X, Hu X Z, Zhou S S, Song H Y, Zhang Q, Pi L J, Li L, Li H Q, Lü J T, Zhai T Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703286

[24] Guo J, Wang L Y, Yu Y W, Wang P Q, Huang Y, Duan X F 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902962

[25] Zheng D Q, Zhao Z, Huang R, Nie J, Li L, Zhang Y 2017 *Nano. Energy* **32** 448

[26] Yang S W, Li W, Ye C C, Wang G, Tian H, Zhu C, He P, Ding G Q, Xie X M, Liu Y, Lifshitz Y, Lee S T, Kang Z H, Jiang M H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605625

[27] Kang D W, Zuo Z W, Zhang S, Wang Z W, Zhang L L 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 153103

[28] Zhao J, Zeng H, Zhou X 2019 *Carbon* **145** 1

[29] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón J, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401

[30] Deng Y X, Chen S Z, Zeng Y, Feng Y, Zhou W X, Tang L M, Chen K Q 2018 *Org. Electron.* **63** 310

[31] Liu H R, Gao R, Yang J E, Yang F, Wang T X, Zhang Z X, Liu X G, Jia H S, Xu B S, Ma H 2020 *Appl. Surf. Sci.* **525** 146476

[32] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195420

[33] Zhang D B, Hu Y, Zhong H X, Yuan S J, Liu C 2019 *Nanoscale* **11** 13800

[34] Hu Q, Wu Q, Wang H, He J, Zhang G 2012 *Phys. Status Solidi (b)* **249** 784

[35] Gao X, Shen Y, Ma Y, Wu S, Zhou Z 2019 *Comput. Mater Sci.* **170** 109200

[36] Nguyen C V, Idrees M, Phuc H V, Hieu N N, Binh N T, Amin B, Vu T V 2020 *Phys. Rev. B* **101** 235419

[37] Xiong W X, Xia C X, Zhao X, Wang T X, Jia Y 2016 *Carbon* **109** 737

[38] Gao X, Shen Y Q, Ma Y Y, Wu S Y, Zhou Z X 2019 *Carbon* **146** 337

[39] Zhang W, Hao G, Zhang R, Xu J, Ye X, Li H 2021 *Phys. Chem. Solids* **157** 110189

[40] Zeng H, Chen R S, Yao G 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1901024

[41] Xu H, Wu J, Chen Y, Zhang H, Zhang J 2013 *Chem. Asian J.* **8** 2446

[42] Kim S M, Hsu A, Araujo P, Lee Y H, Palacios T S, Dresselhaus M, Idrobo J C, Kim K K, Kong J 2013 *Nano Lett.* **13** 933

[43] Liu H, Chen X, Deng L, Su X, Guo K, Zhu Z 2016 *Electrochim. Acta* **206** 184

[44] Hou C, Tai G A, Liu B, Wu Z H, Yin Y H 2021 *Nano Res.* **14** 2337

[45] Yin H F, Cao Y, Fan T L, Zhang M, Yao J C, Li P F, Chen S M, Liu X H 2021 *Sci. Total Environ.* **754** 141926

[46] Liu Y, Chen P, Chen Y, Lu H, Wang J, Yang Z, Lu Z, Li M, Fang L 2016 *RSC Adv.* **6** 10802
[47] Alcudia-Ramos M, Fuentez-Torres M, Ortiz-Chi F, Espinosa-González C, Hernández-Como N, García-Zaleta D, Kesarla M, Torres-Torres J, Collins-Martínez V, Godavarthi S 2020 *Ceram. Int.* **46** 38
[48] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photonics* **10** 216
[49] Qi S M, Jiang J W, Wang X C, Mi W B 2021 *Carbon* **174** 540
[50] Phuc H V, Hieu N N, Hoi B D, Nguyen C V 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 17899
[51] Zeng H, Zhao J, Cheng A Q, Zhang L, He Z, Chen R S 2018 *Nanotechnology* **29** 075201
[52] Mohanta M K, Sarkar A D 2021 *Appl. Surf. Sci.* **540** 148389
[53] Lee G H, Yu Y J, Cui X, Petrone N, Lee C H, Choi M S, Lee D Y, Lee C, Yoo W J, Watanabe K, Taniguchi T, Nuckolls C, Kim P, Hone J 2013 *ACS Nano* **7** 9
[54] Vu T V, Hieu N V, Phuc H V, Hieu N N, Bui H, Idrees M, Amin B, Nguyen C V 2020 *Appl. Surf. Sci.* **507** 145036
[55] Yankowitz M, Watanabe K, Taniguchi T, San-Jose P, LeRoy B J 2016 *Nat. Commun.* **7** 13168
[56] Fülöp B, Márffy A, Tóvári E, Kedves M, Zihlmann S, Indolese D, Kovács-Krausz Z, Watanabe K, Taniguchi T, Schönenberger C, Kézsmárki I, Makk P, Csonka S 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 064303
[57] Cho C, Wong J, Taqieddin A, Biswas S, Aluru N R, Nam S, Atwater H A 2021 *Nano Lett.* **21** 3956
[58] Tongay S, Fan W, Kang J, Park J, Koldemir U, Suh J, Narang D S, Liu K, Ji J, Li J, Sinclair R, Wu J 2014 *Nano Lett.* **14** 3185
[59] Fang H, Battaglia C, Carraro C, Nemsak S, Ozdol B, Kang J S, Bechtel H A, Desai S B, Kronast F, Unal A A, Conti C, Conlon C, Palsson G K, Martin M C, Minor A M, Fadley C S, Yablonovitch E, Maboudian R, Javey A 2014 *Natl. Acad. Sci.* **111** 6198
[60] Hu W, Li Z, Yang J 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **139** 154704
[61] Deng S, Li L, Rees P 2019 *ACS Appl. Nano. Mater* **2** 3977
[62] Gao X, Shen Y Q, Ma Y Y, Wu S Y, Zhou Z X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **479** 1098

Tunable electronic structures and interface contact in graphene/C_3N van der Waals heterostructures*

Huang Min Li Zhan-Hai Cheng Fang †

(*School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha* 410114, *China*)

(Received 4 March 2023; revised manuscript received 19 April 2023)

Abstract

Graphene-based van der Waals heterojunctions can not only modulate the electronic properties of graphene but also retain the superior properties of the original monolayer. In this paper, the structure, electrical contact types, electronic and optical properties of graphene/C_3N van der Waals heterojunctions are systematically investigated based on first-principles calculations. We find that there is a p-type Schottky contact of only 0.039 eV in the graphene/C_3N van der Waals heterojunctions in an equilibrium state. The external electric field can adjust the interface contact type, specifically, from p-type to n-type Schottky contact, or from p-type Schottky contact to Ohmic contact. The vertical strain not only opens a nonnegligible band gap of 360 meV on the Dirac cone of graphene in graphene/C_3N van der Waals heterojunctions, but also modulates the band gap of C_3N in the heterojunctions. Moreover, both the doping type and concentration of the carriers can be effectively tuned by the applied electric field and the vertical strain. The increase in carrier concentration is more pronounced by the applied electric field. Comparing with the pristine monolayer graphene and monolayer C_3N, the optical response range and the light absorption rate of graphene /C_3N van der Waals heterojunctions are enhanced. Main absorption peak in the spectrum reaches to 10^6 cm^{-1}. These results not only provide valuable theoretical guidance for designing Schottky-based graphene/C_3N van der Waals heterojunctions devices, but also further explore the potential applications of heterojunctions in optoelectronic nanodevices and field-effect transistor devices.

Keywords: van der Waals heterojunctions, Schottky contact, Ohmic contact, electrical contact

PACS: 71.15.Mb, 71.20.–b, 79.60.Jv, 73.40.Lq **DOI:** 10.7498/aps.72.20230318

* Project supported by the Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering and the Scientific Research Innovation Foundation for Postgraduate of Changsha University of Science and Technology, China (Grant No. CXCLY2022148).

† Corresponding author. E-mail: chengfang@csust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

石墨烯/C_3N范德瓦耳斯异质结的可调电子特性和界面接触

黄敏 李占海 程芳

Tunable electronic structures and interface contact in graphene/C_3N van der Waals heterostructures

Huang Min Li Zhan-Hai Cheng Fang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 147302 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230318
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20230318
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

$CuPc/MoS_2$范德瓦耳斯异质结荧光特性
Photoluminescence properties of $CuPc/MoS_2$ van der Waals heterostructure
物理学报. 2022, 71(12): 128103 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控
Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field
物理学报. 2020, 69(15): 157302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987

钙钛矿$CsPbX_3$(X=Cl, Br, I)与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究
First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, I) and penta-graphene van der Waals heterostructures
物理学报. 2021, 70(5): 056301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246

As/HfS_2范德瓦耳斯异质结电子光学特性及量子调控效应
Electronic and optical properties and quantum tuning effects of As/Hfs_2 van der Waals heterostructure
物理学报. 2022, 71(17): 177304 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220371

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究
A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/ cesium lead chloride van der Waals heterojunctions
物理学报. 2022, 71(19): 197901 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544

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