

钒掺杂双层二硫化钼的结构及电学特性*

张庆¹⁾²⁾ 杨振^{1)2)3)†} 韩淑君¹⁾²⁾ 刘可可¹⁾²⁾ 王新宇¹⁾²⁾苏贤礼^{1)2)‡} 张清杰²⁾ 唐新峰¹⁾²⁾

1) (武汉理工大学襄阳示范区, 湖北隆中实验室, 襄阳 441000)

2) (武汉理工大学, 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

3) (墨子实验室, 郑州 450003)

(2025年11月10日收到; 2026年1月22日收到修改稿)

相比于单层二硫化钼 (MoS_2), 双层 MoS_2 凭借其层间相互作用, 可表现出更高的迁移率和更小的带隙, 被认为是下一代电子器件的理想沟道材料. 通过置换掺杂调控双层 MoS_2 性质是推动其走向实际应用的关键技术路径. 然而, 对双层 MoS_2 的缺陷结构和层间相互作用的影响机制研究还有待深入. 本文采用三源分流化学气相沉积方法制备了钒 (V) 掺杂双层 MoS_2 薄膜, 系统研究了 V 掺杂对双层薄膜缺陷结构、层间相互作用及电学性质的影响机制. 研究发现, V 掺杂可显著降低结构中 S 空位的形成能, 并可形成 V_{Mo} 置换缺陷与 S 空位复杂缺陷结构, V 掺杂量小于 10% 的双层 MoS_2 薄膜材料依然可保持 n 型传导特性. 尽管 V 掺杂未改变双层 MoS_2 材料的载流子传输类型, 但却显著增加了电子结合能和层间的 Mo-S 键, 使 AA 和 AB 堆垛下的层间结合能分别增大了 2.71% 和 2.44%, 而层间耦合作用的增强, 既减弱了载流子的散射, 又延长了载流子的弛豫时间. 测试发现, 高栅压条件下, 掺杂器件输出电流明显超过未掺杂器件, 最终, 掺杂器件在维持高开关比 (约 10^7) 的同时, 其高场电导率也明显得到提升. 本研究不仅发展了双层 MoS_2 的可控掺杂工艺, 也为二维材料层间相互作用的精准调控开辟了新的技术路径.

关键词: 双层 MoS_2 , 钒掺杂, 层间相互作用, 硫空位

DOI: [10.7498/aps.75.20251535](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251535)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251535](https://cstr.net.cn/32037.14.aps.75.20251535)

1 引言

在二维材料家族中, 二硫化钼 (MoS_2) 因其独特的物理性质和二维属性, 已成为高性能场效应晶体管和光电探测器的理想沟道材料^[1]. 实现 MoS_2 的规模化工业应用, 大面积可控生长和物性精准调控是重要前提^[1,2]. 由于 MoS_2 的表面能随着层厚的增大而增大, 导致其在热力学上更倾向于单层生长^[3]. 大量研究表明, 通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 技术, 基于台阶诱导

生长、缓冲层调控等机制, 已经可实现大尺寸单层 MoS_2 的可控制备^[4,5]. 围绕其电输运性能优化, 国内外不少研究者采用掺杂、表面改性等方式, 已经进行了大量的研究工作. 但是, 基于单层 MoS_2 薄膜制备的场效应晶体管仍然存在载流子迁移率较低和肖特基势垒较高等问题^[6,7].

近来, 双层 MoS_2 薄膜均匀成核生长技术的突破为实现材料性能的调控提供了一个新的解决方案. 双层 MoS_2 的核心特征在于其层间范德瓦耳斯相互作用, 这一独特的结构自由度为实现材料性能调控提供了新路径. 双层 MoS_2 薄膜具有更高的电

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0505900) 和国家自然科学基金 (批准号: W2412066) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 266187@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

子迁移率和更小的带隙,更适用于高性能场效应晶体管和低功耗逻辑器件的应用^[8].此外,大量研究表明,通过扭角、外加电场、应变或插层等方式也可有效调控其层间耦合强度,控制器件电输运行为与光学响应特性^[9,10].比如,通过改变扭转角,利用空间位阻效应,可调制层间耦合强度,造成能带结构和层间振动模式的改变.通过施加电场,使电子云扩展到范德瓦耳斯间隙中,可增强层间相互作用,改变层间拉曼振动模式^[11].通过加压、插层等方式改变层间距离,也可改变层间耦合状态^[12-16].然而,现有方法存在操作复杂和结构破坏风险等局限,不利于实际半导体产业应用.

置换掺杂调控能带结构作为半导体工业中成熟的能带工程策略,可通过原子尺度的电子结构重构实现层间相互作用的调制,是一种非常具有应用潜力的调制方法^[17,18].之前的研究已经发现,在块体 MoS₂ 中掺杂 Nb 时, Nb 和 Mo 的电负性差异会导致材料中电荷分布状态以及层间相互作用发生改变,进而影响声子和电子输运行为^[19,20].作为 Nb 的同族元素, V 具有不同的原子半径、电负性和价电子轨道结构,可能会改变 MoS₂ 中原子间轨道的重叠和杂化程度,进而对材料的缺陷结构、层间相互作用以及电学性能产生不同的影响,然而相关机制还有待系统研究.

本文聚焦 V 掺杂对双层 MoS₂ 层间相互作用及电输运性质的调控机制,旨在采用三源分流 CVD 方法,结合衬底台阶退火工艺,实现掺杂量可控、厚度均匀的双层 MoS₂ 薄膜制备.在实验上,系统研究 V 掺杂对材料电子结合能、拉曼振动模式以及晶体管器件电输运特性的影响.在理论上,通过第一性原理计算,深入分析 V 掺杂对缺陷形成能、层间结合能、电荷分布状态以及晶体轨道哈密顿布居 (COHP) 的作用规律.本研究不仅有利于深化对二维材料层间相互作用与物性调控的理解,也为今后通过层间工程精准调制二维材料性能提供了依据.

2 实验方法

2.1 MoS₂ 薄膜的制备

实验采用合肥科晶材料技术有限公司的 C 面蓝宝石衬底,切割角度为 C 轴向 A 轴方向倾斜 1°,标记这种衬底为 C/A^{1°}.生长之前对基板进行退

火处理,将其置于 1100 °C 的管式加热炉中退火 4 h,退火过程中通入 100 sccm (1 sccm 表示气体在标准温度 (0 °C) 和压力 (101.325 kPa) 条件下,每分钟流过的体积为 1 cm³) 氧气和 400 sccm 氩气的混合气,整个过程在常压下进行.

CVD 系统配置了 3 个具有独立流量控制的气路,独立控制前驱体 S 源、Mo 源和 V 源的载气流量. S 源 (25 g S 粉末) 置于玻璃坩埚中,固定于管式炉前端低温区 (130 °C). Mo 源 (0.1 g MoO₃) 与 V 源 (0.02 g V₂O₅) 分别装载于独立石英舟于各自单独玻璃管中,置于管式炉第 1 温区 (580 °C) 及第 2 温区 (980 °C). C/A^{1°} 蓝宝石衬底置于管式炉第 3 温区中心 (980 °C). 以高纯氩气 (99.999%) 为载气, S 源、Mo 源和 V 源气路流速分别为 50 sccm, 100 sccm 和 0, 20, 40, 60 sccm, 同时向 Mo 源和 V 源均通入氧气 5 sccm, 避免前驱体提前被 S 反应. 加热 30 min 后,几个温区同时升温至目标温度,即第 1 温区在 30 min 内升至 580 °C,升温速率为 19 °C/min,第 2 温区在 30 min 内升至 980 °C,升温速率为 33 °C/min,第 3 温区在 30 min 内升至 980 °C,升温速率为 33 °C/min. 稳定生长 25—40 min 后自然冷却至室温,降温过程中停止供氧. 通过调控 V 源区载气流量 (0, 20, 40, 60 sccm) 实现可控掺杂,获得 4 组样品: 未掺杂 MoS₂(P0)、低浓度掺杂 (P1)、中浓度掺杂 (P2)、高浓度掺杂 (P3).

2.2 材料表征

通过 Olympus BX53M 光学显微镜表征薄膜表面形貌,包括晶粒尺寸和表面连续性. 通过 Bruker Dimension Icon 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 轻敲模式精确测定膜厚.

通过 Thermo Scientific K-Alpha+X 射线光电子能谱仪,以 Al K α 为激发源,基于表面吸附碳峰 C 1s (284.8 eV) 进行结合能校准,主要表征材料的电子结合能掺杂浓度. 通过 FEI Talos F200X 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 表征薄膜的微观元素分布. 电镜样品制备包含 4 步关键流程: 首先,利用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA 950K) 辅助湿法转移; 然后,采用碱辅助剥离技术从生长衬底剥离 MoS₂ 薄膜^[21]; 随后,将剥离的薄膜固定于 300 目多孔碳膜铜网; 最后,用丙酮溶解薄膜表面附着的 PMMA. 在此基础上进行选区电子衍射 (selected area electron diffraction,

SAED) 与能谱面扫描分析 (energy dispersive spectroscopy, EDS).

本研究使用 HORIBA Scientific 公司生产的 LabRAM Odyssey 型共聚焦拉曼光谱仪, 通过 $\times 100$ 倍的长焦物镜测试块体样品和薄膜样品的拉曼光谱, 激发光波长为 532 nm, 光栅刻线密度采用 600 gr/mm. MoS_2 的拉曼振动模式与层间相互作用密切相关, 可通过拉曼振动频率的蓝移或者红移判断材料层间相互作用.

本实验使用 WITec alpha 300 光学系统表征 MoS_2 的二次谐波 (second harmonic generation, SHG). 使用波长为 1064 nm、脉宽为 140 fs、重复频率为 80 MHz 的脉冲激光, 并通过 CCD 相机检测 532 nm 的 SHG 信号. 1064 nm 激光和 532 nm 激光的线偏振方向是平行的.

可转移金属电极通过机械堆叠的方法能够和二维材料形成范德瓦耳斯接触, 有效避免了传统微纳加工对二维材料的损伤, 从而提高器件良率. 制备过程包含以下几步: 首先, 利用湿法转移结合碱辅助剥离技术将 MoS_2 薄膜转移至 300 nm SiO_2/Si 衬底上; 然后, 利用转移平台将可转移金属电极 (沟道长度为 4 μm 的 Au 电极) 对准并堆叠到 MoS_2 薄膜上; 之后, 加热到 150 $^\circ\text{C}$ 并维持 5—10 min, 使黏附层和电极与目标衬底贴合; 接着, 在 150 $^\circ\text{C}$ 时抬起贴有电极的玻璃片, 用镊子将贴在目标衬底上的 PDMS 剥离; 最后, 在丙酮中浸泡 5 min 去除黏附层, 完成器件制备. 采用由 Lakeshore TTPX 低温探针台和 Agilent B1500A 半导体分析仪组成的半导体电学性能分析平台, 测试了 MoS_2 晶体管的转移和输出特性.

本文所有理论计算均基于 VASP (Vienna ab initio simulation package) 软件包完成, 采用投影缀加波 (PAW) 方法进行, 利用广义梯度中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 赝势来描述其交换关联和相关势. 首先对本征双层 MoS_2 进行结构优化, 随后采用 $4\times 4\times 1$ 的超胞进行扩胞与掺杂, 截断能设为 500 eV. 对于本征双层 MoS_2 , 采用 $12\times 12\times 1$ 的 k 点网格, V 掺杂后的双层 MoS_2 采用 $2\times 2\times 1$ 的 k 点网格进行结构优化并计算其电子性质. 掺杂前优化结构设置能量和力的精度分别为 10^{-8} eV 和 0.01 eV/ \AA , 掺杂后优化结构设置能量和力的精度分别为 10^{-6} eV 和 0.03 eV/ \AA , 为了获得更为准确的优化结果, 采用了 DFT-D3 方法对范德瓦耳

斯相互作用进行理论修正, 并用优化好的结构计算其层间结合能和电子性质^[22-24].

3 结果与讨论

在 CVD 系统中进行掺杂时, 前驱体挥发量是控制掺杂浓度的决定性因素之一. 由于前驱体气流流速与前驱体挥发量直接相关, 本研究通过独立调控 V 源气路的载气流量, 定量调控掺杂浓度. 图 1(a) 展示了三源分流 CVD 系统示意图. 基于这一系统, 可实现每种前驱体温度和载气流量的独立控制, 从而实现前驱体挥发量的可控调节. 采用 C/A^1 蓝宝石衬底, 生长之前首先对其进行退火, 实现表面重构得到特定的台阶高度, 进而用于双层 MoS_2 薄膜生长, 衬底表面形貌如补充材料图 S1 (online) 所示. 通过精确调控加热炉温度及载气流量, 结合衬底台阶退火工艺, 可实现 V 掺杂双层 MoS_2 的可控生长. 图 1(b) 为生长 25 min 得到的掺杂薄膜 (V 源区载气流量为 40 sccm) 的光学显微图像, 由于衬底台阶的存在, 实现了台阶诱导的单一取向生长. AFM 结果 (图 1(c), 图 1(d)) 表明, 不同晶粒的 V/ MoS_2 薄膜厚度约为 1.6 nm, 符合双层 MoS_2 的理论厚度. 图 1(e) 为薄膜的 SHG 面扫描图, 由于层间堆垛方式的差异, 导致非中心对称的 AA 堆垛 MoS_2 表现出强的 SHG 信号, 而中心对称的 AB 堆垛 MoS_2 的 SHG 信号很弱. SHG 结果表明双层 MoS_2 薄膜中 AA 堆垛和 AB 堆垛同时存在, 由于这两种堆垛方式的形成能非常接近. 通过延长生长时间到 45 min, 薄膜均可均匀覆盖整个衬底. 补充材料图 S2 (online) 为空白衬底 (左侧) 和生长 45 min 后衬底 (右侧) 的对比图, 生长后衬底表面颜色均匀. 图 1(f) 为生长 45 min 后薄膜的光学显微图像, 分立的晶粒已经拼接成连续薄膜. 图 1(g) 展示了双层 MoS_2 的线扫描拉曼光谱, 面内 E_{2g}^1 峰和面外 A_{1g} 峰分别位于 $(383 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$ 和 $(405 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$, 二者峰位差为 $(22 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$, 与文献 [25,26] 报道的双层 MoS_2 拉曼特征一致. 两峰强度相当且峰位差波动小于 0.5 cm^{-1} , 表明用三源分流 CVD 法可制备连续均匀的 V/ MoS_2 薄膜.

为了进一步研究 V 掺杂 MoS_2 的组分均匀性, 本文利用 TEM 结合元素面扫描对样品进行表征, 如图 2 所示. 图 2(a) 为 V 掺杂 MoS_2 (P2, 40 sccm) 样品的低倍 TEM 图像以及对应的 SAED 花样,

所得衍射花样 (图 2(a) 插图) 只显示出一套六方衍射斑点, 与文献 [27] 报道的双层 MoS₂ 基本一致. 图 2(b)–(d) 为这一区域的 EDS 元素面分布分析结果, Mo, V 及 S 三种元素均匀分布, 表明 V 原子

已成功均匀地掺入 MoS₂ 晶格之中 [28,29].

通过 XPS 分析进一步研究了 V 源气路的载气流量对掺杂浓度的影响, 以及 V 掺杂对双层 MoS₂ 成键状态的影响. 图 3(a)–(c) 展示了不同载气流

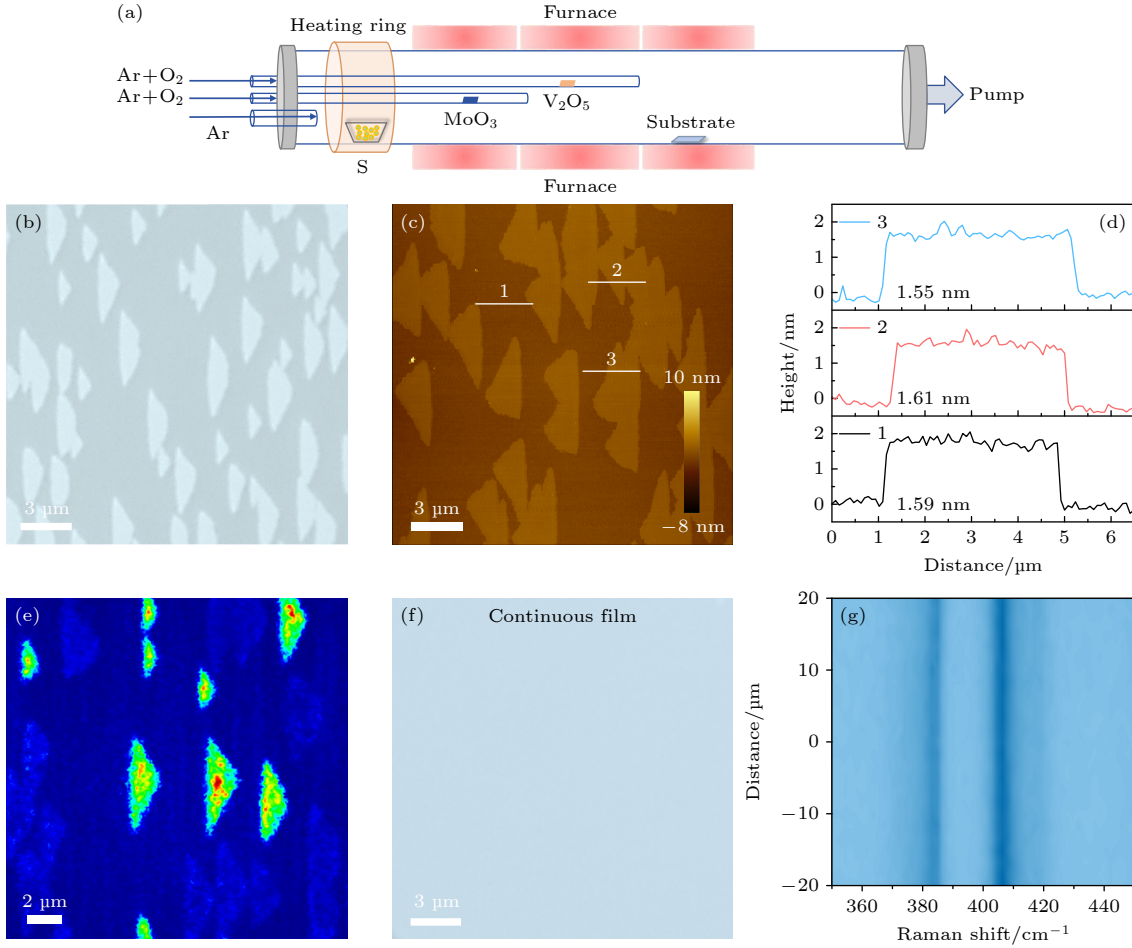


图 1 (a) 生长 V 掺杂 MoS₂ 薄膜的 CVD 装置示意图; (b)–(e) V 源区载气流量为 40 sccm 时, C/A¹° 蓝宝石上生长 25 min 的 V/MoS₂, (b) 光学显微图像、(c) AFM 图像、(d) 相应的 AFM 高度图和 (e) SHG 面扫描图; (f), (g) 生长 45 min 的 V/MoS₂ 薄膜的 (f) 光学显微图像和 (g) 拉曼线扫描图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the CVD setup for growing V/MoS₂ films; (b)–(e) V/MoS₂ grown for 25 min on C/A¹° sapphire with a carrier gas flow rate of 40 sccm in the V source zone, (b) optical micrograph, (c) AFM image, (d) corresponding AFM height profile, and (e) SHG mapping; (f) optical micrograph and (g) Raman line scan of V/MoS₂ film grown for 45 min.

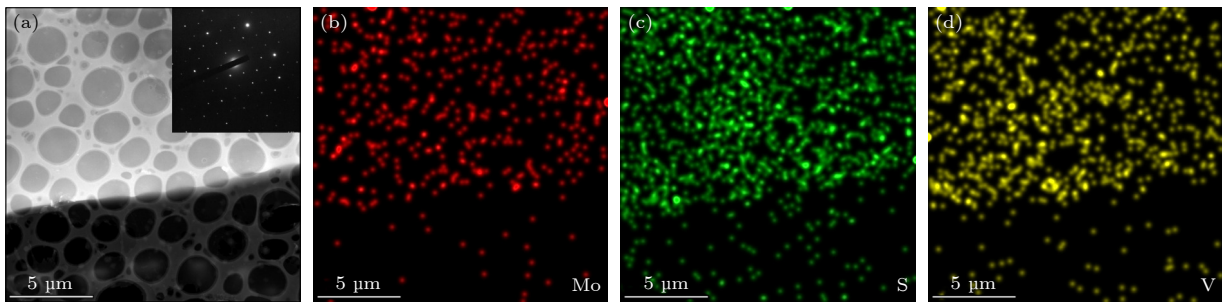


图 2 (a) V/MoS₂ 薄膜的低倍 TEM 图, 插图为对应的 SAED 花样; (b)–(d) 元素 S, V 和 Mo 的 EDS 面扫描图

Fig. 2. (a) Low-magnification TEM image of V/MoS₂ film, inset shows the SAED pattern; (b)–(d) EDS mapping images of S, V and Mo, respectively.

量下, V 掺杂双层 MoS₂ 薄膜的光电子能谱图. 对于未掺杂样品, Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道分别位于 (229.8±0.2) eV 和 (232.9±0.2) eV, S 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道分别位于 (162.3±0.1) eV 和 (163.5±0.1) eV, 与文献 [1,29] 报道基本一致. 在 V 掺杂样品中, 观测到了 V 2p 对应的特征峰, 分别位于 (517.5±0.3) eV (V 2p_{3/2}) 和 (525.2±0.3) eV (V 2p_{1/2}), 其结合能与文献 [28,29] 报道的 V⁴⁺ 氧化态高度符合 ($\Delta E < 0.5$ eV), 证实 V 原子成功取代 Mo 晶格位点. 并且掺杂后 Mo 3d 和 S 2p 峰发生劈裂, 表明掺杂导致 V 周围 Mo 和 S 的化学环境发生改变, 这种现象在单层 MoS₂ 掺杂的研究中已经报道过 [29,30]. 随着 V 源气路的载气流量的增大, V 2p 峰强逐渐增大, 表明掺杂浓度逐渐升高. XPS 半定量分析表明, 当 V 源气路的载气流量为 20, 40, 60 sccm 时, V 掺杂含量摩尔百分比分别为 2.21%, 4.03%, 9.11%. 掺杂 V 还导致双层 MoS₂ 中各个元素的电子结合能发生偏移. 图 3(d) 显示了 Mo 3d_{3/2}, S 2P_{1/2}

和 V 2P_{1/2} 的峰位变化. 随着掺杂浓度增大, Mo 3d_{3/2}, S 2P_{1/2} 和 V 2P_{1/2} 结合能均逐渐增大. 相比于未掺杂样品, 当 V 源气路流量达到 60 sccm, 即 V 掺杂含量的摩尔百分比为 9.11% 时, Mo 3d_{3/2} 和 S 2P_{1/2} 结合能分别增大 (1.2±0.2) eV 和 (0.9±0.2) eV. 这里不同元素电子结合能的同时增强可能与掺杂导致的电荷分布状态改变以及层间相互作用变化有关, 具体在后面分析 [29,30].

MoS₂ 中存在的本征点缺陷 (如 S 空位、Mo 空位及其间隙等) 对其电学与光学性质具有重要影响. 为探究 V 掺杂对缺陷态行为的调控作用, 本研究系统计算了掺杂前后几种典型缺陷的形成能, 包括 S 空位、Mo 空位以及 Mo 间隙, 如表 1 所列. 在未掺杂情况下, 无论是 AA 还是 AB 堆垛, S 空位的形成能均为正值 (约 1.22—1.23 eV), 表明其形成在能量上是不利的. 而 Mo 空位的形成能很高 (>9.5 eV), 在实际生长条件下难以形成. Mo 间隙的形成能相对较低, 但也为正值. 引入 V 掺杂后,

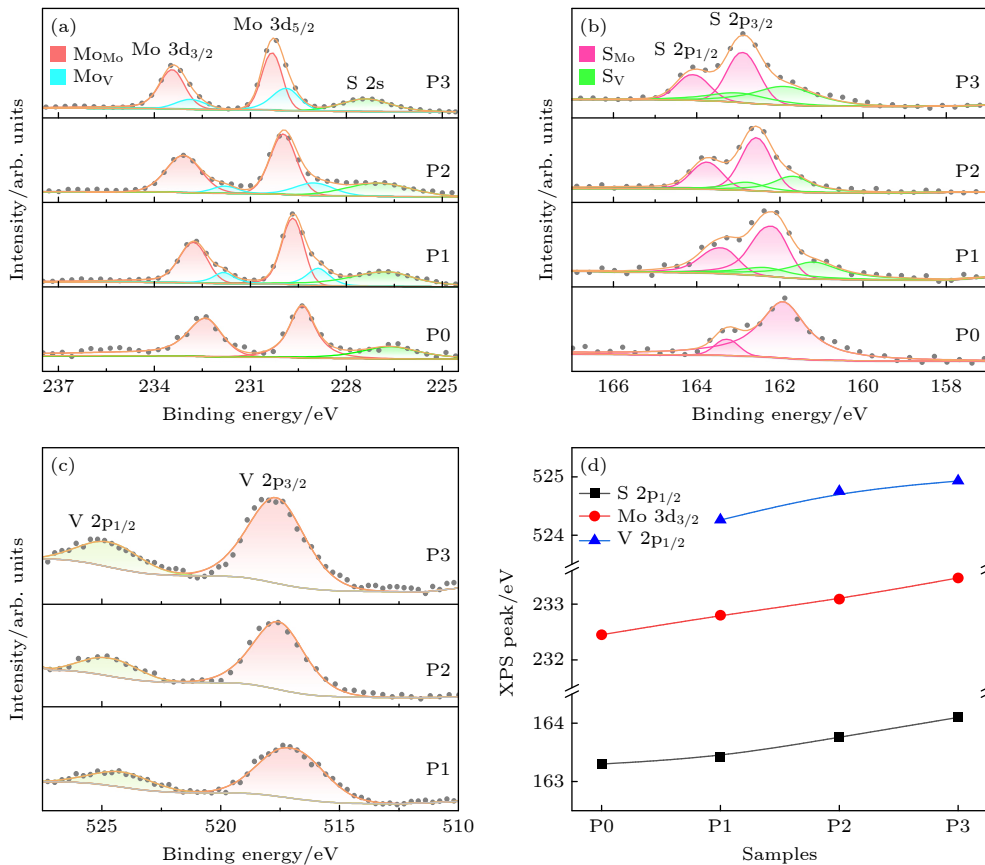


图 3 (a)–(c) 不同 V 掺杂浓度双层 MoS₂ 的 (a) Mo 3d, (b) S 2P 和 (c) V 2P 结合能的 XPS 结果; (d) 掺杂量对 Mo 3d_{3/2}, S 2P_{1/2} 和 V 2P_{1/2} 结合能的影响

Fig. 3. (a)–(c) XPS results of the binding states of (a) Mo 3d, (b) S 2P and (c) V 2P of bilayer MoS₂ with different V doping concentrations; (d) the effect of doping amount on the binding states of Mo 3d_{3/2}, S 2P_{1/2} and V 2P_{1/2}.

缺陷形成能呈现出显著变化. 最为突出的是, S 空位的形成能大幅下降, 并由正值转变为负值 (约 -0.82 eV), 因此 V 掺杂会显著促进 S 空位的生成. Mo 空位的形成能略有降低, 但仍保持在很高的正值 (>9.2 eV), 说明 V 掺杂并未改变其难以形成的本质. Mo 间隙的形成能也有所下降, 但其值仍为正. 该结果表明, V 掺杂对不同类型的缺陷具有选择性促进作用, 它尤其倾向于大幅降低 S 空位的形成能. 因此, 后续在对层间相互作用和电输运性质的研究中 S 空位的影响不能忽视.

表 1 堆垛方式和 V 掺杂对双层 MoS₂ 缺陷形成能的影响
Table 1. Effect of stacking configuration and V-doping on the defect formation energy of bilayer MoS₂.

堆垛方式	是否掺杂	S空位形成能/eV	Mo空位形成能/eV	Mo间隙形成能/eV
AA堆垛	未掺杂	1.229	9.586	1.466
	掺杂V	-0.822	9.252	0.855
AB堆垛	未掺杂	1.222	9.599	1.477
	掺杂V	-0.818	9.258	0.623

为了进一步研究 V 掺杂对双层 MoS₂ 晶格振动的影响, 表征了不同 V 掺杂量双层 MoS₂ 的拉曼光谱, 如图 4(a) 所示. 所有材料的 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰之间的峰位差保持在约 22 cm⁻¹, 与未掺杂双层 MoS₂ 基本一致 [25]. 图 4(b) 展示了 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰的峰位随掺杂量的变化. 随着 V 掺杂量的增大, E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰均发生蓝移, 反映了拉曼光学振动模式的硬化. 当 V 源气路流量达到 60 sccm 时, 样品 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰的峰位蓝移至 384.43 和 406.59 cm⁻¹. 然而, Wang 等 [31] 报道在单层 MoS₂ 中, V 掺杂会导致 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 峰发生红移, 该现象被认为是 V 掺杂引入的层内电荷转移和晶格畸变导致的. 而在双层 MoS₂ 中, V 掺杂不仅引起类似的层内效应, 还会影响层间相互作用. 因此, 与单层的情况对比, 双层 MoS₂ 中 V 掺杂导致的拉曼峰蓝移可能与其层间相互作用的变化直接相关.

材料的层间相互作用可通过层间结合能得以反映. 层间结合能是指将两层独立 MoS₂ 单层结合形成稳定双层结构时, 系统释放的能量一般为负值, 且绝对值越大, 层间相互作用越强. 本研究通过密度泛函理论计算了 V 掺杂对 AA 堆垛 (3R 相) 和 AB 堆垛 (2H 相) 双层 MoS₂ 的层间结合能的影响, 如图 4(c) 所示. V 掺杂使 AA 和 AB 堆垛双层 MoS₂ 的层间结合能分别增至 -3.855 eV 和

-3.857 eV, 增幅分别为 2.71% 和 2.44%. 进一步计算了 V 掺杂对双层 MoS₂ 层间距的影响, 如图 4(d) 所示. 尽管 V 的共价半径 (1.53 Å) 和 Mo (1.54 Å) 基本一致, 但是层间相互作用的增强也导致 AA 和 AB 堆垛双层 MoS₂ 层间距减小.

由于 V 掺杂会显著促进 S 空位的形成, 因此, 进一步计算了有 S 空位存在时 V 掺杂对双层 MoS₂ 薄膜的层间结合能和层间距的影响, 如图 4(e) 和图 4(f) 所示. 在有 S 空位存在时, V 掺杂后的 MoS₂ 同样遵循“层间距变小、层间结合能变大”的趋势. 与无 S 空位样品相比, S 空位存在时, 其层间距变化幅度更大. 因此, 无论是否含 S 空位, V 掺杂对 MoS₂ 层间结构的调控趋势保持一致, 说明 V 掺杂导致双层 MoS₂ 层间相互作用增强.

为了进一步阐明层间相互作用增强的机制, 计算了 V 掺杂对电荷转移和 COHP 的影响. 图 5 为 V 掺杂前后 AA 和 AB 堆垛 MoS₂ 的 Bader 电荷分析结果, 展示了每个原子的电荷转移情况. 对于这两种堆垛方式, V 掺杂位点均比未掺杂位点失去了更多电子. 并且由于 V 的存在, V 周围的 Mo 原子比未掺杂状态失去更多电子, 而 V 附近的 S 原子则获得了更多电子. 对于含 S 空位的双层 MoS₂, V 掺杂导致的电子转移结果是类似的, 如补充材料图 S3 (online) 所示. 这表明, 相比于 Mo 原子, 电子更倾向于从 V 原子迁移到 S 原子, 由于 V 的电负性较低. 电荷转移导致不同原子间 COHP 的积分 (ICOHP) 发生改变, 如表 2 和补充材料图 S4 (online) 所示. 对于 AA 和 AB 堆垛, 掺杂 V 后, 层内 Mo-S1 在费米能级以下的 -ICOHP 均减小, 反映原子间相互作用减弱, 而层间 Mo-S2 在费米能级以下的 -ICOHP 均增大, 反映原子间相互作用增强. 而在含有 S 空位时, V 掺杂导致层间 Mo-S2 在费米能级以下的 -ICOHP 增大更加显著. 以上说明 V 掺杂引起的电荷转移导致层间 Mo-S2 键增强, 进而增强了层间相互作用.

图 6 展示了 V 掺杂对双层 MoS₂ 电输运性质的影响. 图 6(a) 为 V/MoS₂ 场效应晶体管器件构型示意图, 通过将薄膜转移至 300 nm SiO₂/Si 衬底上, 制备背栅器件进行电输运性质测试. 图 6(b), 图 6(c) 和补充材料图 S5 (online) 为掺杂前后 MoS₂ 器件的转移特性曲线. 结果表明所有样品均表现为 n 型传导. 未掺杂器件 (P0 样品) 的开关比为 6.3×10^6 , 掺杂浓度为 2.21% (P1 样品) 和 9.11%

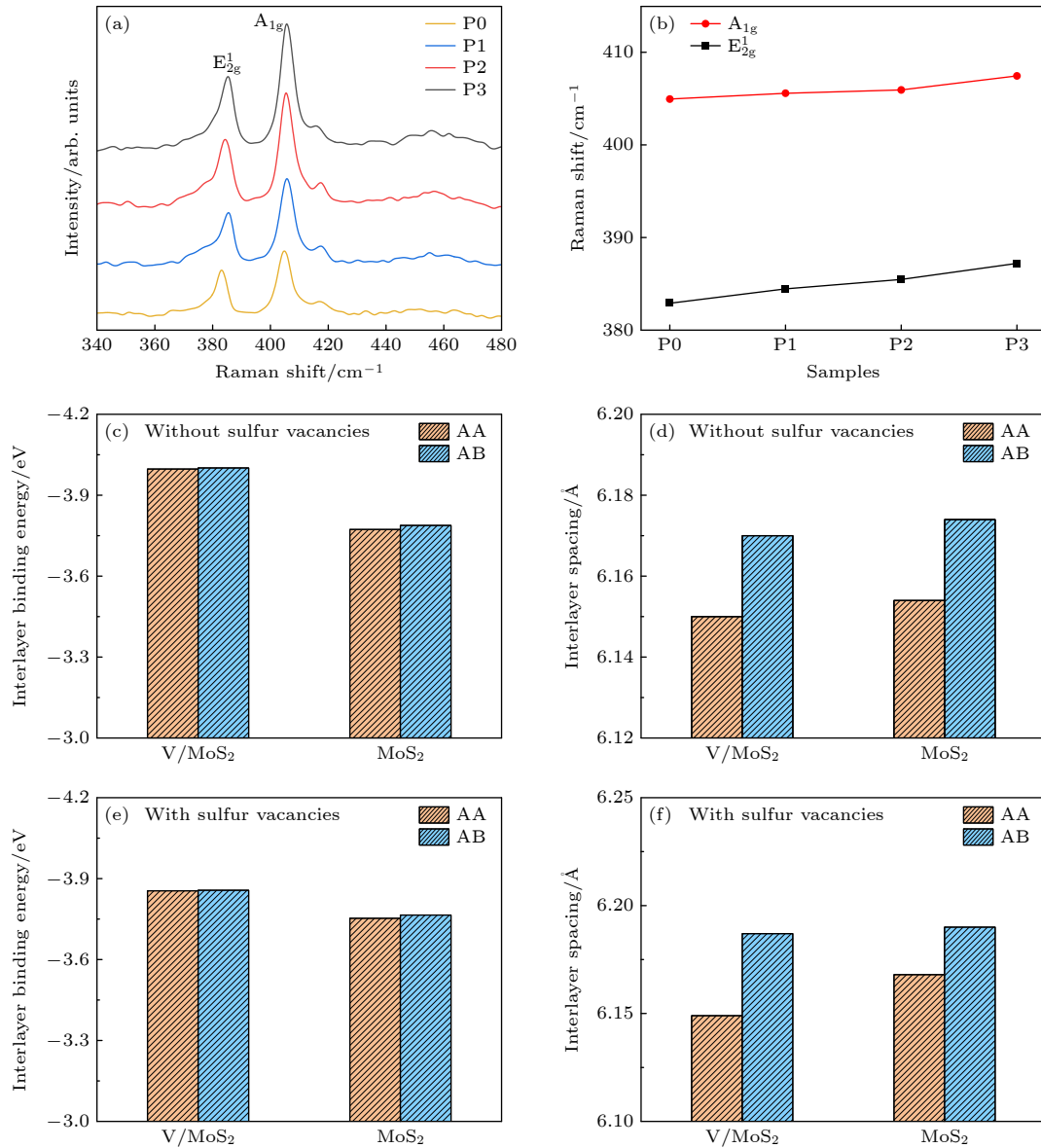


图 4 (a) 不同 V 掺杂量双层 MoS₂ 的拉曼光谱; (b) V 掺杂量对双层 MoS₂ 的 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 峰位的影响; (c), (d) 对于 AA 和 AB 堆垛的双层 MoS₂, DFT 计算的 V 掺杂对 (c) 层间结合能和 (d) 层间距的影响; (e), (f) 对于含 S 空位的 AA 和 AB 堆垛双层 MoS₂, DFT 计算的 V 掺杂对 (e) 层间结合能和 (f) 层间距的影响

Fig. 4. (a) Raman spectra of bilayer MoS₂ with different V doping amounts; (b) the effect of V doping amount on the A_{1g} and E_{2g}¹ peak positions of bilayer MoS₂; (c), (d) DFT-calculated effects of V-doping on (c) interlayer binding energy and (d) interlayer distance for AA and AB-stacked bilayer MoS₂; (e), (f) DFT-calculated effects of V-doping on (e) interlayer binding energy and (f) interlayer distance for AA and AB-stacked bilayer MoS₂ containing S vacancies.

(P3 样品) 的器件开关比分别为 1.3×10^6 和 6.5×10^6 . 在目前掺杂量下, V 掺杂作为受主杂质并未使双层 MoS₂ 由 n 型转变为 p 型, 这可能与 V 掺杂诱导的缺陷状态改变有关^[32-34]. 如前所述 V 掺杂会降低 S 空位的形成, 促进 S 空位的形成. 这种大量自发形成的 S 空位表现为施主掺杂, 为体系提供额外的自由电子, 补偿 V 作为受主杂质的影响, 导致 V 掺杂样品始终保持 n 型传导.

为了进一步阐明 S 空位和 V 掺杂对能带结构

的影响, 计算了几种情况下双层 MoS₂ 的能带结构, 如图 S7—图 S9 (online) 所示. 相比于本征的 AA 和 AB 堆垛双层 MoS₂, S 空位会在带隙中引入施主杂质能级, 如图 S7(online) 所示. 图 S8(online) 展示了 V 掺杂后 AA 和 AB 堆垛双层 MoS₂ 的能带结构, V 掺杂导致费米能级进入价带, 费米能级与价带顶之间的能量差约为 0.15 eV, 这从理论上明确了 V 的受主属性. 进一步的能带结构计算显示, S 空位的存在会导致费米能级向导带方向偏移,

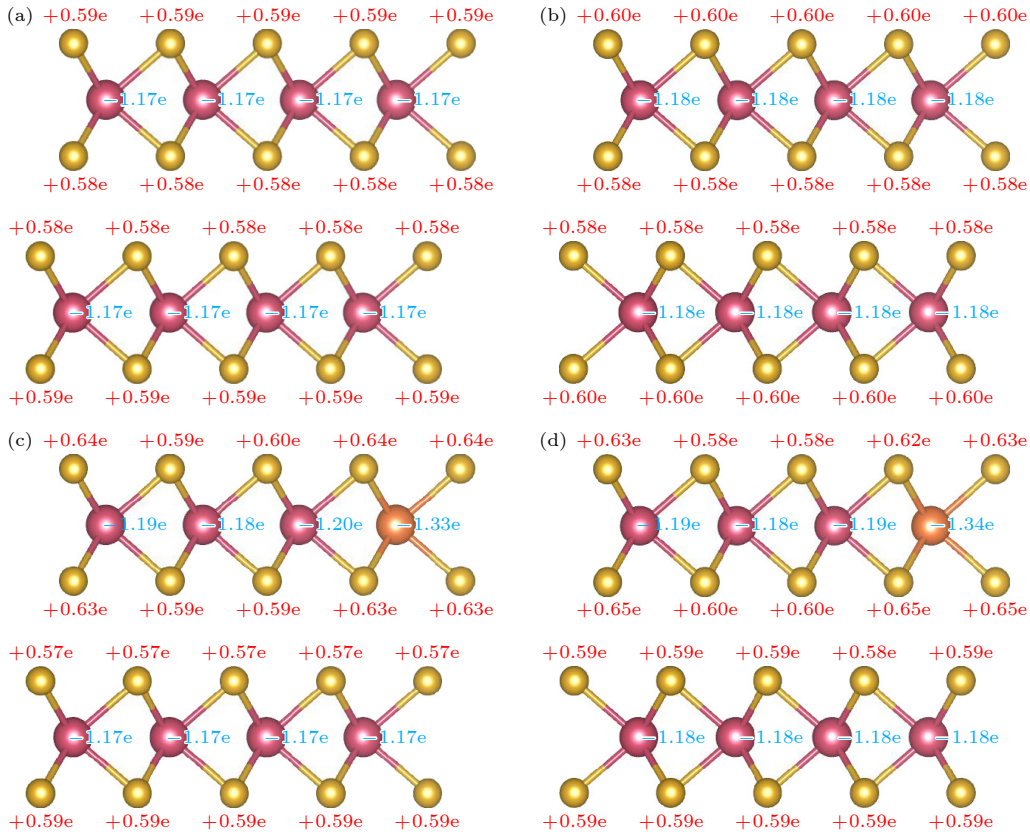


图 5 (a) AA 堆垛和 (b) AB 堆垛双层 MoS_2 的 Bader 电荷分布; (c) AA 堆垛和 (d) AB 堆垛双层 V/MoS_2 的 Bader 电荷分布, 红色和蓝色数字分别代表 S 和 Mo/V 的 Bader 电荷

Fig. 5. (a), (b) Bader charge distribution of bilayer MoS_2 with (a) AA stacking and (b) AB stacking; bader charge distribution of bilayer V/MoS_2 with (c) AA stacking and (d) AB stacking. The red and blue numbers represent the Bader charges of S and Mo/V, respectively.

如补充材料图 S9 (online) 所示. 因此, 尽管 V 本身作为受主杂质可能引入空穴, 但其诱导产生的 S 空

位所贡献的电子很可能在竞争中占主导, 从而在宏观上未使双层 MoS_2 由 n 型转变为 p 型.

表 2 堆垛方式、S 空位和 V 掺杂对双层 MoS_2 在费米能级以下原子间 —ICOHP 的影响, 其中 Mo-S1 表示同一层内 Mo 和 S 之间的相互作用, Mo-S2 表示相邻层之间 Mo 和 S 的相互作用

Table 2. Effects of stacking configurations, S vacancies, and V doping on the interatomic —ICOHP below the Fermi level in bilayer MoS_2 , where Mo-S1 represents the interaction between Mo and S within the same layer, and Mo-S2 represents the interaction between Mo and S across adjacent layers.

堆垛方式	是否含S空位	是否掺杂	—ICOHP (Mo-S1)	—ICOHP (Mo-S2)
AA堆垛	不含S空位	未掺杂	1.196	0.00344
		掺杂V	0.927	0.00612
	含S空位	未掺杂	1.250	0.0113
		掺杂V	0.823	0.0351
AB堆垛	不含S空位	未掺杂	1.204	0.00728
		掺杂V	0.924	0.00848
	含S空位	未掺杂	1.074	0.0157
		掺杂V	0.899	0.0522

掺杂前后, MoS_2 器件的输出特性曲线展现出不同的栅压依赖关系, 如图 6(d), 图 6(e) 和补充材料图 S6 (online) 所示. 当栅压低于 40 V 时, V 掺杂样品电流显著低于未掺杂样品, 这可能与 V 掺杂诱导复杂缺陷结构产生的受主陷阱有关, 这种受主陷阱俘获电子导致载流子浓度下降^[35-37], 且随着 V 掺杂含量增大, 低栅压时输出电流降低. 随着栅压升高, 掺杂样品的电流增大更加迅速. 当栅压超过 40 V 时, V 掺杂样品的电流已经高于未掺杂样品. 这可能与高栅压下复杂缺陷结构产生的受主陷阱完全被电子填满有关, 导致 V 掺杂样品与未掺杂样品的载流子浓度差异减小. 此外, V 掺杂增强的层间相互作用会抑制载流子散射, 从而提升电导率, 导致大栅压下 V 掺杂样品的电流密度更高. 当栅压为 60 V 时, 未掺杂、2.21%V 掺杂和 9.11% V 掺杂器件的最大输出电流分别达 3.68 μA , 3.75 μA 和 7.82 μA .

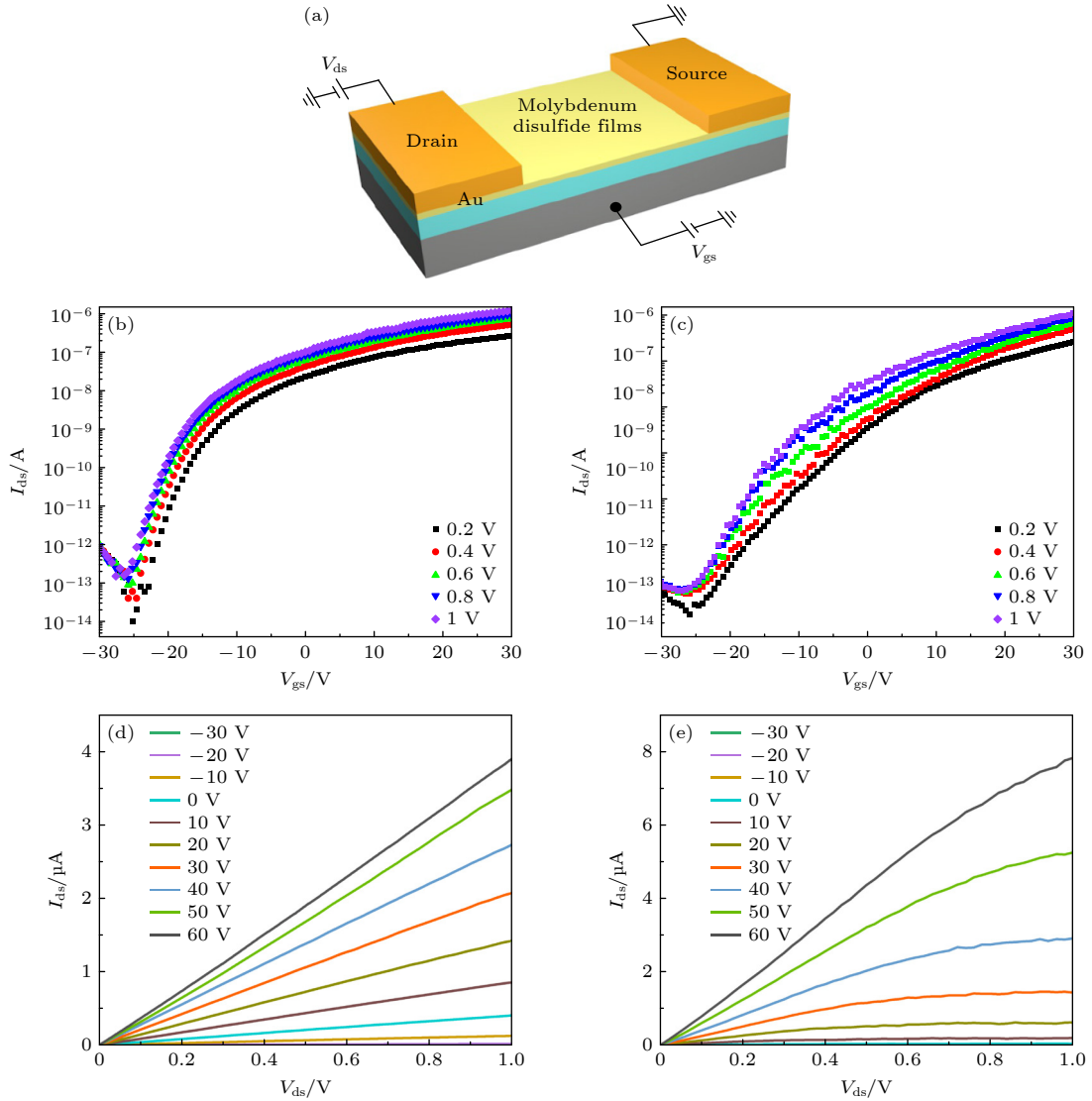


图 6 (a) 基于双层 MoS₂ 的场效应晶体管器件示意图; 不同源漏电压下 (b) 未掺杂 MoS₂ (P0 样品) 和 (c) V/MoS₂ (P3 样品) 的器件转移特性曲线; 不同栅压下 (d) 未掺杂 MoS₂ (P0 样品) 和 (e) V/MoS₂ (P3 样品) 的器件输出特性曲线

Fig. 6. (a) Schematic diagram of the field-effect transistor device based on bilayer MoS₂; device output characteristics of (b) undoped MoS₂ (P0 sample) and (c) V/MoS₂ (P3 sample) under different gate voltages; device transfer characteristics of (d) undoped MoS₂ (P0 sample) and (e) V/MoS₂ (P3 sample) under different source-drain voltages.

4 结 论

本文通过开发三源分流 CVD 与台阶退火协同工艺, 成功实现了 V 掺杂量可控的均匀双层 MoS₂ 制备, 系统揭示了置换掺杂对层间相互作用以及电学性能的影响机制. 结果表明, V 掺杂对不同类型的缺陷具有选择性促进作用, 可大幅降低 S 空位的形成能. 在有无 S 空位存在的情况下, 掺杂 V 均能导致 AA 和 AB 堆垛双层 MoS₂ 中显著的电子转移, 进而使层间 Mo—S 键的 \angle ICOHP 增加, 增大层间结合能, 造成层间相互作用显著增强. 这导致材料的电子结合能增大, 拉曼振动模式发生

蓝移, 晶格发生硬化. 由于大量自发形成的 S 空位, 导致在 V 掺杂量小于 10% 时, 未能实现材料由 n 型向 p 型转变. 尽管掺杂引入了点缺陷散射, 但增强的层间相互作用可延长载流子弛豫时间, 使得高栅压下输出电流超过未掺杂样品, 最终在维持高开关比 (约 10⁷) 的同时提升了高场电导率. 本研究不仅推动了双层 MoS₂ 可控掺杂工艺的发展, 也进一步加深了对二维材料层间相互作用的深入理解.

参考文献

[1] Li M G, Yao J D, Wu X X, Zhang S C, Xing B R, Niu X Y, Yan X Y, Yu Y, Liu Y L, Wang Y W 2020 *ACS Appl. Mater.*

Interfaces **12** 6276

- [2] Zhang L L, Wang Z, Zhang J W, Chen B, Liang Z M, Quan X N, Dai Y D, Huang J F, Wang Y T, Liang S J, Long M S, Si M S, Miao F, Peng Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2204760
- [3] Yang K Y, Nguyen H T, Tsao Y M, Artemkina S B, Fedorov V E, Huang C W, Wang H C 2023 *Sci. Rep.* **13** 8378
- [4] Lu J, Zheng M M, Liu J X, Zhang Y F, Zhang X A, Cai W W 2023 *Nanomaterials* **13** 3056
- [5] Maity D, Sharma R, Sahoo K R, Lal A, Arenal R, Narayanan T N 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 084002
- [6] Li H, Cheng M, Wang P, Du R F, Song L Y, He J, Shi J P 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200885
- [7] Jiang J F, Xu L, Du L J, Li L, Zhang G Y, Qiu C G, Peng L M 2024 *Nat. Electron.* **7** 545
- [8] Liu L, Li T T, Ma L, Li W S, Gao S, Sun W J, Dong R K, Zou X L, Fan D X, Shao L W, Gu C Y, Dai N X, Yu Z H, Chen X Q, Tu X C, Nie Y F, Wang P, Wang J L, Shi Y, Wang X R 2022 *Nature* **605** 69
- [9] Liu K H, Zhang L M, Cao T, Jin C H, Qiu D N, Zhou Q, Zettl A, Yang P D, Louie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [10] Huang S X, Liang L B, Ling X, Puzos A A, Geoghegan D B, Sumpter B G, Kong J, Meunier V, Dresselhaus M S 2016 *Nano Lett.* **16** 1435
- [11] Liao M Z, Wei Z, Du L J, Wang Q Q, Tang J, Yu H, Wu F F, Zhao J J, Xu X Z, Han B, Liu K H, Gao P, Polcar T, Sun Z P, Shi D X, Yang R, Zhang G Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 2153
- [12] Zhang X, Zhu T S, Huang J W, Wang Q, Cong X, Bi X Y, Tang M, Zhang C R, Zhou L, Zhang D Q, Su T, Dai X T, Meng K, Li Z Y, Qiu C Y, Zhao W W, Tan P H, Zhang H J, Yuan H T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 46900
- [13] Dandu M, Gupta G, Dasika P, Watanabe K, Taniguchi T, Majumdar K 2022 *ACS Nano* **16** 8983
- [14] Li Q Y, Sui L Z, Niu G M, Jiang J T, Zhang Y T, Wu G R, Jin M X, Yuan K J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 11183
- [15] Dou X M, Ding K, Jiang D S, Fan X F, Sun B Q 2016 *ACS Nano* **10** 1619
- [16] Ci P H, Chen Y B, Kang J, Suzuki R, Choe H S, Suh J, Ko C, Park T, Shen K, Iwasa Y, Tongay S, Ager J W, Wang L W, Wu J Q 2017 *Nano Lett.* **17** 4982
- [17] Sheremetyeva N, Niedzielski D, Tristant D, Liang L, Kerstetter L E, Mohney S E, Meunier V 2021 *2D Mater.* **8** 025031
- [18] Duan H L, Li G N, Tan H, Wang C, Li Q, Liu C C, Yin Y W, Li X G, Qi Z M, Yan W S 2022 *Nano Res.* **15** 881
- [19] Yang Z, Liu K K, Chen S, Zhong S L, Wu J S, Su X L, Uher C, Zhang Q J, Tang X F 2025 *Mater. Today Phys.* **54** 101722
- [20] Yang Z, Liu K K, Chen S, Zhong S L, Wu J S, Su X L, Uher C, Zhang Q J, Tang X F 2025 *ACS Appl. Energy Mater.* **8** 2378
- [21] Li J Y, Zhang C, Li D D, Qiao L, Long R, Yang L Y, Fang X H, Lin Y Y, Chen Y G, Yin M 2020 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31** 10279
- [22] Liu K K, Ning S T, Wang C, Tang Y F, Yang Z, Luo T T, Chen Z Q, Wu J S, Khovaylo V, Poudeu P F P, Zhang Q J, Su X L, Tang X F 2025 *J. Mater. Chem. A* **13** 42383
- [23] De Luca M, Rubini S, Felici M, Meaney A, Christianen P C M, Martelli F, Polimeni A 2021 *Nano Lett.* **21** 8527
- [24] Hu L P, Xu C, Peng L, Gu F L, Yang W T 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 15027
- [25] Li T T, Guo W, Ma L, Li W S, Yu Z H, Han Z, Gao S, Liu L, Fan D X, Wang Z X, Yang Y, Lin W Y, Luo Z Z, Chen X Q, Dai N X, Tu X C, Pan D F, Yao Y G, Wang P, Nie Y F, Wang J L, Shi Y, Wang X R 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1201
- [26] Wang Q Q, Tang J, Li X M, Tian J P, Liang J, Li N, Ji D P, Xian L D, Guo Y T, Li L, Zhang Q H, Chu Y B, Wei Z, Zhao Y C, Du L J, Yu H, Bai X D, Gu L, Liu K H, Yang W, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2022 *Natl. Sci. Rev.* **9** nwa0077
- [27] Li W, Huang J Q, Han B, Xie C Y, Huang X X, Tian K S, Zeng Y, Zhao Z J, Gao P, Zhang Y F, Yang T, Zhang Z D, Sun S N, Hou Y L 2020 *Adv. Sci.* **7** 2001080
- [28] Xu D, Jian P C, Liu W J, Tan S Z, Yang Y M, Peng M, Dai J N, Chen C Q, Wu F 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 23771
- [29] Zou J Y, Cai Z Y, Lai Y J, Tan J Y, Zhang R J, Feng S M, Wang G, Lin J H, Liu B L, Cheng H M 2021 *ACS Nano* **15** 7340
- [30] Chen Y, Huang Z R, Liu H W, Yu G L, Zhang J D, Xu Z Y, Chen M X, Li D, Ma C, Huang M, Zhu X L, Chen S L, Jiang Y, Pan A L 2024 *Sci. China Mater.* **67** 2232
- [31] Wang C, Cusin L, Ma C, Unsal E, Wang H, Consolaro V G, Montes - García V, Han B, Vitale S, Dianat A, Croy A, Zhang H M, Gutierrez R, Cuniberti G, Liu Z Y, Chi L F, Ciesielski A, Samorì P 2024 *Adv. Mater.* **36** 2305882
- [32] Feng Q S, Sun Y, Li Y Z, Yan J X, Zhong W H, Yang G C, Liu W Z, Xu H Y, Liu Y C 2021 *Laser Photonics Rev.* **15** 2100104
- [33] Qiu X Q, Wang Y R, Jiang Y 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 11937
- [34] Grünleitner T, Henning A, Bissolo M, Zengerle M, Gregoratti L, Amati M, Zeller P, Eichhorn J, Stier A V, Holleitner A W, Finley J J, Sharp I D 2022 *ACS Nano* **16** 20364
- [35] Seo J, Son E, Kim J, Kim S W, Baik J M, Park H 2023 *Nano Res.* **16** 3415
- [36] Li S J, Tian S D, Yao Y, He M, Chen L, Zhang Y, Zhai J Y 2021 *Nanomaterials* **11** 769
- [37] Tang J, Wei Z, Wang Q Q, Wang Y, Han B, Li X M, Huang B Y, Liao M Z, Liu J Y, Li N, Zhao Y C, Shen C, Guo Y T, Bai X D, Gao P, Yang W, Chen L, Wu K H, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2020 *Small* **16** 2004276

Structural and electrical properties of vanadium-doped bilayer MoS₂*

ZHANG Qing¹⁾²⁾ YANG Zhen^{1)2)3)†} HAN Shujun¹⁾²⁾ LIU Keke¹⁾²⁾
WANG Xinyu¹⁾²⁾ SU Xianli^{1)2)‡} ZHANG Qingjie²⁾ TANG Xinfeng¹⁾²⁾

1) (*Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang Demonstration Zone, Wuhan University of Technology, Xiangyang 441000, China*)

2) (*State Key Laboratory of Composite Materials Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

3) (*Micius Laboratory, Zhengzhou 450003, China*)

(Received 10 November 2025; revised manuscript received 22 January 2026)

Abstract

Compared with monolayer molybdenum disulfide (MoS₂), bilayer MoS₂ can exhibit higher carrier mobility and smaller band gap due to its unique interlayer interaction, and has better electron transport characteristics. It is considered to be an ideal channel material for the next generation of electronic devices. The precise regulation of the physical, chemical and electrical properties of bilayer MoS₂ by doping is a key technical path to promote its practical application. However, the influence mechanism of doping on defect structure and interlayer interaction still needs to be further explored. In this paper, vanadium (V) doped bilayer MoS₂ thin films were prepared by three-source shunt chemical vapor deposition. Effects of V doping on the defect structure, interlayer interaction and electrical properties of the bilayer films were systematically studied. It is found that V doping can significantly reduce the formation energy of S vacancies, and can form V_{Mo} substitution defects and S vacancy complex defect structures. This results in the fact that when the doping concentration of vanadium is less than 10%, the bilayer MoS₂ film can still maintain the n-type conductive characteristics. Although V doping does not change the carrier transport type of the bilayer MoS₂ material, it significantly increases the electron binding energy and the interlayer Mo-S bond, and increases the interlayer binding energy under AA and AB stacking by 2.71 % and 2.44 %, respectively. The enhancement of interlayer coupling not only weakens the scattering of carriers, but also prolongs the relaxation time of carriers. Consequently, under high gate voltage conditions, the drain current of the doped device is higher than that of the undoped device. Finally, the V-doped device maintains a high switching ratio ($\sim 10^7$), and its high-field conductivity is also significantly improved. This study not only successfully developed the controllable doping process of bilayer MoS₂, but also opened up a new technical path for the precise regulation of the interaction between the layers of two-dimensional materials, which has important theoretical guiding significance and practical application value for promoting the industrial application of two-dimensional MoS₂-based electronic devices.

Keywords: bilayer MoS₂, vanadium doping, interlayer interaction, sulfur vacancies

DOI: [10.7498/aps.75.20251535](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251535)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251535](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251535)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFF0505900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. W2412066).

† Corresponding author. E-mail: 266187@whut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: suxianli@whut.edu.cn



钒掺杂双层二硫化钼的结构及电学特性

张庆 杨振 韩淑君 刘可可 王新宇 苏贤礼 张清杰 唐新峰

Structural and electrical properties of vanadium-doped bilayer MoS₂

ZHANG Qing YANG Zhen HAN Shujun LIU Keke WANG Xinyu SU Xianli ZHANG Qingjie TANG Xinfeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 080714 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251535
CSTR: 32037.14.aps.75.20251535

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251535>

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

MoS₂莫尔超晶格的层间电导特性

Interlayer conductance of MoS₂ moiré superlattices

物理学报. 2025, 74(16): 167302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250434>

二硫化钼的电子能带结构和低温输运实验进展

Experimental research progress of electronic band structure and low temperature transport based on molybdenum disulfide

物理学报. 2022, 71(12): 127306 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220015>

官能团层间掺杂对双层石墨烯界面结构及其电子态调控

Effects of interlayer doping with functional groups on structural stability and electronic structure of bilayer graphene

物理学报. 2026, 75(4): 127306 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251388>

单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究

Cotrollable growth of monolayer MoS₂ films and their applications in devices

物理学报. 2022, 71(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447>

双层蜂窝状海森伯铁磁体中层间交换耦合相互作用对拓扑相的影响

Effect of interlayer exchange coupling interaction on topological phase of a bilayer honeycomb Heisenberg ferromagnet

物理学报. 2024, 73(13): 137501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240437>

二维钒掺杂Cr₂S₃纳米片的生长与磁性研究

Growth and magnetic properties of two-dimensional vanadium-doped Cr₂S₃ nanosheets

物理学报. 2023, 72(24): 247501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231229>