

掺杂对金属-MoS₂界面性质调制的第一性原理研究

陶鹏程 黄燕 周孝好 陈效双 陆卫

First principles investigation of the tuning in metal-MoS₂ interface induced by doping

Tao Peng-Cheng Huang Yan Zhou Xiao-Hao Chen Xiao-Shuang Lu Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 118201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.118201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B,P单掺杂和共掺杂石墨烯对 O, O₂, OH 和 OOH 吸附特性的密度泛函研究

Density functional study on the adsorption characteristics of O, O₂, OH, and OOH of B-, P-doped, and B, P codoped graphenes

物理学报.2016, 65(1): 018201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018201>

第一性原理的广义梯度近似+U方法的纤锌矿 Zn_{1-x}Mg_xO 极化特性与 Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO 界面能带偏差研究

Polarization properties of wurtzite structure Zn_{1-x}Mg_xO and band offset at Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO interfaces: A GGA+U investigation

物理学报.2015, 64(18): 187304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187304>

有机分子在铁磁界面处的自旋极化研究

Spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface

物理学报.2015, 64(18): 187305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187305>

类特异材料半导体复合结构中的电子 Tamm 态

Electronic Tamm states of metamaterial-like semiconductor composite structures

物理学报.2015, 64(10): 107302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107302>

基于混合周期栅网结构的频率选择表面设计研究

Design and study of frequency selective surface based on hybrid period metallic mesh

物理学报.2015, 64(6): 067302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067302>

掺杂对金属-MoS₂界面性质调制的第一性原理研究*

陶鹏程¹⁾²⁾ 黄燕¹⁾ 周孝好^{1)†} 陈效双¹⁾ 陆卫¹⁾

1)(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2016年12月27日收到; 2017年3月1日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 计算了卤族元素掺杂对金属-MoS₂界面性质的影响, 包括缺陷形成能、电子能带结构、差分电荷密度以及电荷布居分布. 计算结果表明: 卤族元素原子倾向于占据单层MoS₂表面的S原子位置; 对于单层MoS₂而言, 卤族元素的掺杂将在禁带中引入杂质能级以及导致费米能级位置的移动. 对于金属-MoS₂界面体系, 结合Schottky-Mott模型, 证明了卤族元素的掺杂可以有效地调制金属-MoS₂界面间的肖特基势垒高度. 发现F和Cl原子的掺杂将会降低体系的肖特基势垒高度. 相比之下, Br和I原子的掺杂却增大了体系的肖特基势垒高度. 通过差分电荷密度和布居分布的分析, 阐明了肖特基势垒高度的被调制是因为电荷转移形成的界面偶极矩的作用导致. 研究结果解释了相关实验现象, 并给二维材料的器件化应用提供了调节手段.

关键词: 肖特基势垒, 二硫化钼, 掺杂, 密度泛函理论**PACS:** 82.65.+r, 73.20.-r, 74.62.Dh, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.66.118201

1 引言

近年来, 二维材料凭借其非比寻常的优良特性, 包括电学、光学、磁学、热学以及力学特性等引起了人们的广泛关注, 其中石墨烯^[1,2]、六角氮化硼^[3]、过渡性金属硫化物^[4-7]以及黑磷等^[8,9]都已在理论和实验上得到了证实. 以单层MoS₂为代表的过渡性金属硫化物已经成为研究的热点, 也正是因为单层MoS₂具有许多新奇的物理和化学性质^[10]. 块体的MoS₂具有层状结构, 层与层之间有着微弱的范德瓦耳斯相互作用, 可以通过机械剥离法获得单层的MoS₂. 单层MoS₂有着超薄的厚度, 大约为0.65 nm, 表面没有悬挂键^[7]. 单层MoS₂是一种直接带隙半导体材料, 带隙大约为1.8 eV^[11,12]. 据报道, 以单层MoS₂为材料制成的晶体管, 它的电流开/关比可以达到 1×10^8 , 室温下

载流子迁移率可以达到 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[7].

尽管单层MoS₂有着非常优良的本征特性, 但是在其真正走向应用之前, 仍然面临着许多科学和技术问题^[7,13], 其中就包括如何形成有效的电极接触. 金属和半导体的接触对于成型的器件功耗产生着重要影响, 如何将金属和单层过渡性金属硫化物的接触电阻降低是一个亟待解决的问题. 为了解决这个困难, 文献^[14, 15]利用密度泛函理论定性研究了存在范德瓦耳斯作用的Ti-MoS₂和Au-MoS₂顶部接触体系, 发现最常见的接触金属Au为单层MoS₂注入电子的效率极低, 并指出Ti可以作为合适的替代电极材料; 文献^[16, 17]研究了Sc, Ni, Au与多层MoS₂接触情形, 发现功函数较大的金属如Ni和Pt与多层MoS₂接触存在肖特基势垒; 文献^[5]报道Pd-WSe₂的顶位接触是一种p型接触; 文献^[6]报道In-WSe₂的边缘接触可以实

* 国家自然科学基金(批准号: 11334008, 61290301)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhzhou@mail.sitp.ac.cn

现较低的接触电阻; 文献[18]基于密度泛函理论的二维合金与MoS₂接触的研究报道指出, n型掺杂的MoS₂与Ti₂CF₂, Ti₂C(OH)₂接触均为n型接触, 肖特基势垒高度分别为0.85和0.26 eV. 金属(电极)与单层MoS₂界面形成的肖特基势垒的高低决定着器件的接触电阻大小, 通过简单地选择功函数较低的金属作为接触电极, 以此来降低接触电阻是十分困难的, 因为费米能级倾向于钉扎在电荷中性区或者S空位能级处, 费米能级置于导带边缘, 不能影响肖特基势垒的高度[19,20]. 在金属半导体接触中, 可以利用重掺杂的办法实现低的接触电阻, 通过重掺杂, 可以减小肖特基势垒的高度, 在电压控制下可以大大增加通过金属-半导体结区的电流. 最近, Yang等[21]利用Cl气氛下处理, 大大减小了薄层MoS₂与金属的接触电阻, 但是其中机理尚不明确. 本文通过基于密度泛函理论的第一性原理对其进行理论验证, 我们建立了以Au原子为代表的金属模型, 通过对体系的原子进行结构优化, 获得稳定的结构, 在此基础上计算它们的能带结构, 验证实验的结果, 给出相应的理论解释, 并且预测其他卤族元素掺杂后对金属和半导体接触体系肖特基势垒的影响.

2 计算方法与模型

本文所有计算均采用基于密度泛函理论的第一性原理商业软件Material Studio软件中CASTEP模块进行[22]. 利用超软赝势描述了离子实和价电子之间的相互作用, 交换关联能采用了Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA). 经收敛测试后, 选取的Monkhorst-Pack *K*点取样密度为 $6 \times 6 \times 1$, 平面波截断能为410 eV, 对体系进行几何优化的收敛标准为: 能量低于 2.0×10^{-5} eV/atom, 原子间最大作用力低于0.05 eV/Å, 晶体内最大应力小于0.1 GPa, 原子最大位移小于0.002 Å. 这四个参数都达到后认为优化成功.

我们通过对MoS₂体材料原胞的优化得到了稳定的结构, 原胞的晶格常数为 $a = b = 3.18$ Å, $c = 14.04$ Å, 以此建立了 $3 \times 3 \times 1$ 的MoS₂超胞模型. 常见的金属电极为Al, Ti, Cr, Ni, Cu, Pd, Ag, In, Pt, Au. 根据肖特基模型, 接触金属具有低的功函数可实现n型肖特基势垒, 或者功函数

高的金属实现p型肖特基势垒. 但是根据金属功函数并不能实现良好的金属半导体接触. 对Au原子的建模, 我们先对Au的原胞进行晶格常数的优化, 得到晶胞的晶格常数 $a = b = c = 4.19$ Å, 切取了Au的6层(111)面进行 a, b 方向 3×3 的扩胞. Au为面心立方晶体, 它的(1 1 1)面沿[1 1 1]方向按照ABCABCABC...的规律排列, 为了得到最稳定的构型, 我们分别采用Au(1 1 1)的A, B, C面(对应图1(e)中的Au1, Au2, Au3面)与单层MoS₂接触, 对这三种构型优化完后, 计算了这三种构型的总能, 分别为-71804.33, -71802.42, -71802.52 eV, 图1(e)呈现的构型总能最低, 所以它是最稳定的构型, 本文涉及的金属-半导体掺杂计算都采用这种构型. Au-MoS₂(包括掺杂体系)的真空层厚度均选为30 Å, 卤族元素的掺杂选择替位掺杂. 在计算能带时我们选取了具有高对称性的三个点 Γ, M, K . 能带的计算路径均选为: Γ - M - K - Γ (见图1(c)).

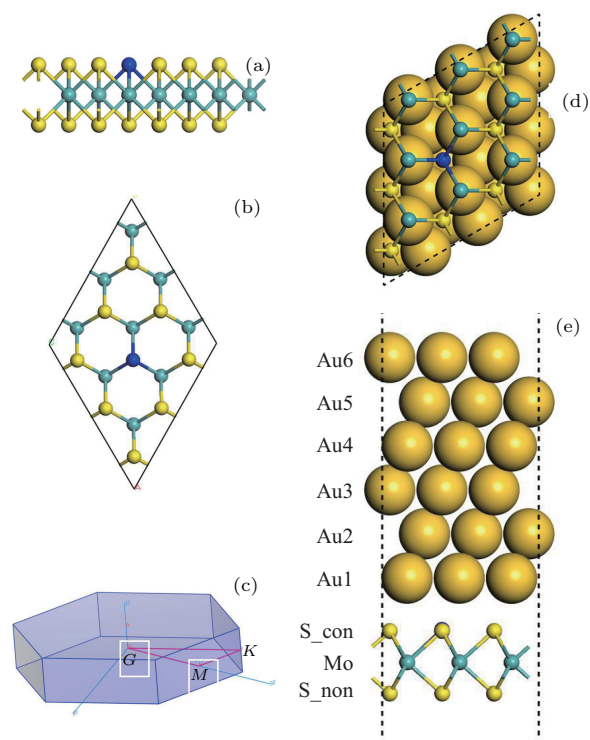


图1 (网刊彩色) (a) 卤族元素掺杂的MoS₂侧视图; (b) 卤族元素掺杂的MoS₂顶视图; (c) 布里渊区; (d) 卤族元素掺杂的MoS₂在Au(111)面的顶视图; (e) 卤族元素掺杂的MoS₂在Au(111)面的侧视图

Fig. 1. (color online) (a) Side view of the halogen-doped MoS₂; (b) top view of the halogen-doped MoS₂; (c) Brillouin zone; (d) top view of the halogen-doped MoS₂ on Au (111); (e) side view of the halogen-doped MoS₂ on Au (111).

3 计算结果与讨论

3.1 缺陷形成能

实际情况中, 材料的缺陷形成能是个十分重要的概念, 通常被用来描述缺陷形成的难易程度, 缺陷形成能越小说明这种缺陷越容易形成. 它的定义^[23]为

$$E^f = E_{\text{tot}}(\text{defect}) - E(\text{pure}) - \sum_i n_i \mu_i + q[E_F + E_{\text{VBM}}(\text{defect})], \quad (1)$$

这里, E^f 表示缺陷或掺杂的形成能; $E_{\text{tot}}(\text{defect})$ 为缺陷体系或者掺杂后体系的总能量; $E(\text{pure})$ 为完整材料的总能量; n_i 表示类型为 i 的基体原子或者掺杂原子数目, $n_i > 0$ 对应完整体系上增加一个原子, $n_i < 0$ 对应完整体系上移走一个原子; q 表示体系转移电荷数; E_F 表示费米能级; $E_{\text{VBM}}(\text{defect})$ 表示缺陷或杂质体系价带顶的能量. 下面计算中取 $q = 0$ 进行近似计算.

我们分别计算了超胞大小为 $3 \times 3 \times 1$ 的单层 MoS_2 的 S 和 Mo 空位缺陷形成能和 F, Cl, Br, I 替代 S 位掺杂的缺陷形成能. 通过建立了一个 1 nm^3 的立方晶格去计算 $\text{F}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$, $\text{S}_2(\text{g})$ 的能量, 进而估算出 F, Cl, Br, I, S 原子的化学势. 此外, 由于化学势依赖于实验的生长条件. 富 Mo (Mo-rich) 环境中 Mo 的化学势为 $\mu_{\text{Mo}} = E(\text{Mo})$, $E(\text{Mo})$ 代表体心立方结构的 Mo 金属中单个 Mo 原子的能量. S 的化学势为 $\mu_{\text{S}} = \frac{1}{2}(E(\text{MoS}_2) - \mu_{\text{Mo}})$, $E(\text{MoS}_2)$ 代表六方结构的单层 MoS_2 原胞的总能量 (下同); 富 S (S-rich) 环境中 S 的化学势为 $\mu_{\text{S}} = \frac{1}{2}\mu_{\text{S}_2} = \frac{1}{2}E(\text{S}_2)$, $E(\text{S}_2)$ 代表 $\text{S}_2(\text{g})$ 的总能量. Mo 的化学势为 $\mu_{\text{Mo}} = E(\text{MoS}_2) - 2\mu_{\text{S}}$. 图 2 给出了在富 S 和富 Mo 生长环境下单层 MoS_2 中的点缺陷形成能, 这里包括了空位 (S 和 Mo) 引起的缺陷和替位式掺杂 (F, Cl, Br 和 I) 引起的缺陷. 从图 2 中可以看出, 由空位引起的缺陷, 在富 S 环境下, Mo 空位的缺陷形成能低于 S 空位的缺陷形成能; 在富 Mo 环境下, S 空位的缺陷形成能低于 Mo 空位的缺陷形成能. 替位式掺杂情形下, 富 Mo 生长环境的缺陷形成能小于富 S 生长环境的缺陷形成能, 这说明对于替位式掺杂, 富 Mo 生长环境更有利于掺杂. 此外, S 原子的替位式掺杂中, F, Cl, Br, I 这四种元素相比, 无论是富 Mo 还是富 S

环境, 都表明 F 元素掺杂的缺陷形成能最小, 这说明 F 元素更容易掺入到单层 MoS_2 . 基于缺陷形成能的计算结果, 下文中卤族元素掺杂的结构模型都是考虑替代 S 原子位置.

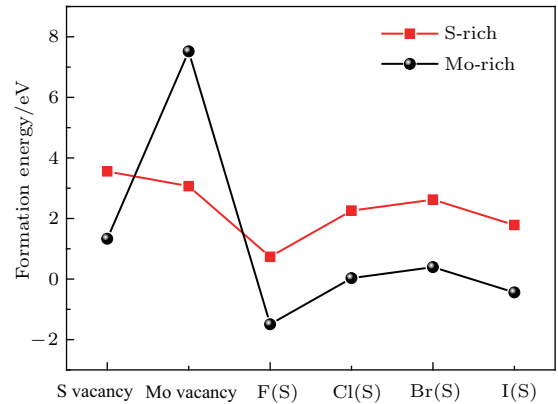


图 2 不同生长环境下 MoS_2 中的点缺陷形成能
Fig. 2. Formation energies for various defects in MoS_2 under different growth conditions.

3.2 能带结构

图 3 给出了卤族元素掺杂单层 MoS_2 的能带结构, 作为比较, 同时也一并给出了纯单层 MoS_2 的能带结构. 计算结果显示纯单层 MoS_2 是直接带隙半导体, 其带隙值为 1.65 eV, 如图 3 (a) 所示, 这与其他理论计算结果一致^[24]. 卤族元素掺杂后的单层 MoS_2 仍然表现为直接带隙的半导体, 且掺杂后的体系带隙有所增大. 所有卤族元素的掺杂, 都在带隙中引入了杂质能级, 见图 3 (b)—图 3 (e) 中红色曲线. 同时, 费米能级均发生了向导带底方向的移动, 并且费米能级穿过了杂质能级, 说明卤族元素掺杂属于 n 型掺杂. 另外, 计算结果显示随着掺杂原子半径的增大, 杂质能级越来越平坦, 相应地杂质能级上 Γ 点附近电子的有效质量会变大.

3.3 肖特基势垒高度

在金属和半导体的 n 型接触下, 对于电子而言, 其肖特基势垒的高度 Φ_e 定义为

$$\Phi_e = E_{\text{CBM}} - E_F, \quad (2)$$

这里 E_{CBM} 是指金属-半导体界面体系中半导体能带的导带底能量, E_F 是体系的费米能级. 我们计算了 Au- MoS_2 界面体系的能带结构, 如图 4 (a) 所示, 这里红色曲线为单层 MoS_2 的能带, 灰色曲线为 Au- MoS_2 的能带, 考虑金属-半导体接触对半

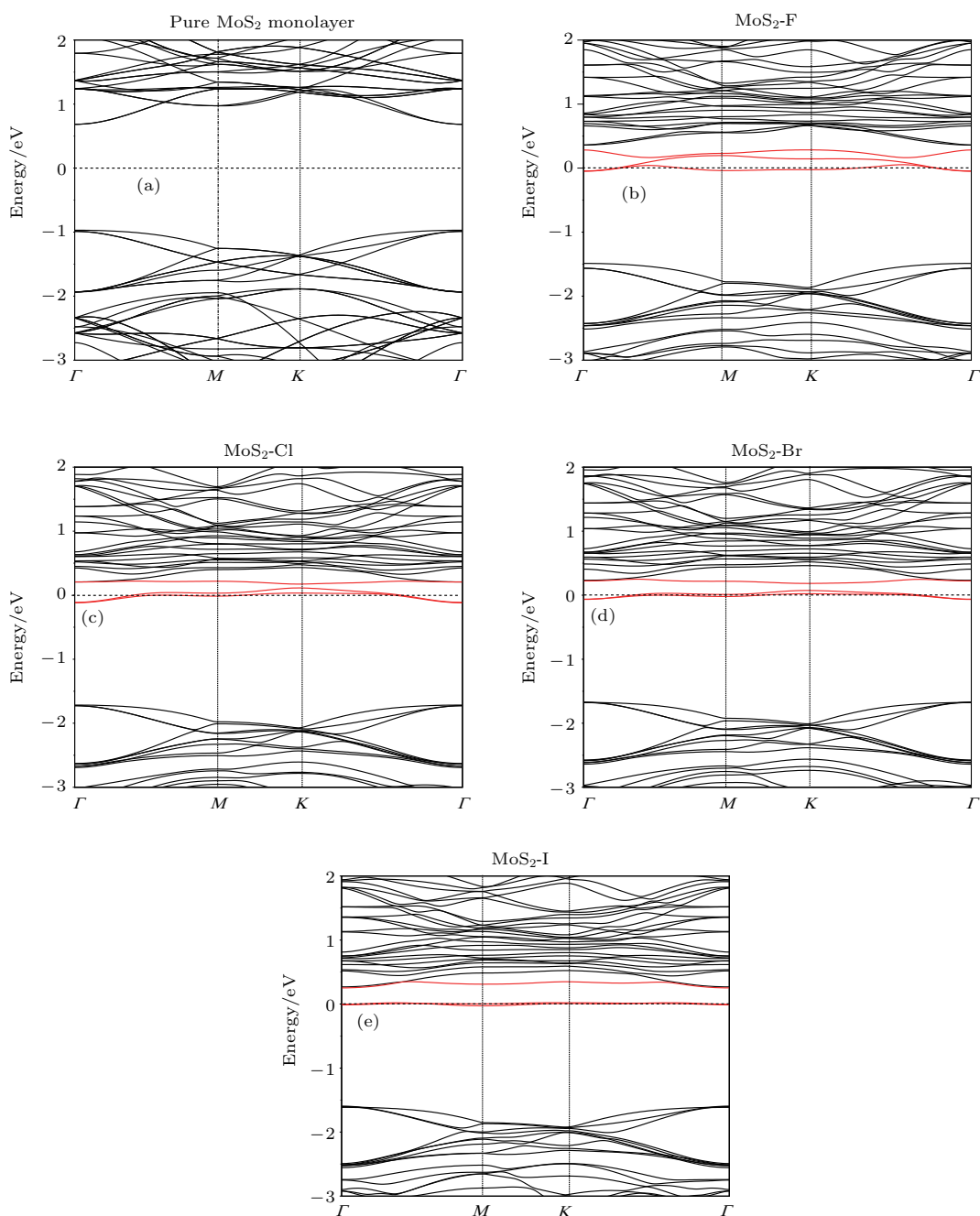


图3 (网刊彩色) (a) 单层 MoS₂ 能带结构; (b), (c), (d) 和 (e) 分别是 F, Cl, Br 和 I 掺杂单层 MoS₂ 后的能带结构
 Fig. 3. (color online) (a) Band structure of the monolayer MoS₂; (b), (c), (d), (e) band structures of the F, Cl, Br, and I-doped monolayer MoS₂, respectively.

导体原子内层电子的能级几乎没有影响, 同时考虑到靠近核的电子处于深层较低的能级, 我们将单层 MoS₂ 和 Au-MoS₂ 的能带的最低能级对齐得到了图 4(a), 并由此得到了肖特基势垒高度, 卤族元素掺杂后肖特基势垒高度也由类似的办法得到. 相比于纯单层 MoS₂ 的能带结构, Au-MoS₂ 界面体系的费米能级向导带底方向移动, 这表明单层 MoS₂ 与 Au 的接触属于 n 型接触. 根据 (2) 式, 我们得到 Au 和单层 MoS₂ 之间的肖特基势垒为 0.69 eV. 最近美

国普渡大学叶培德教授课题组^[21]从实验上比较了有无 Cl 气体条件下金属与单层 MoS₂ 的接触电阻的大小. 实验结果显示, 在 Cl 气氛下, 接触电阻显著降低, 并猜测这是由于肖特基势垒降低而导致的. 为了验证他们对实验现象的解释, 我们计算了 Cl 掺杂的 Au-MoS₂ 体系的能带. 计算结果表明 Cl 掺杂后的体系费米能级又向导带方向发生了移动, 如图 4(b) 所示. 同样地, 根据 (2) 式, Cl 掺杂后 Au-MoS₂ 界面的肖特基势垒变为 0.58 eV, 相比未

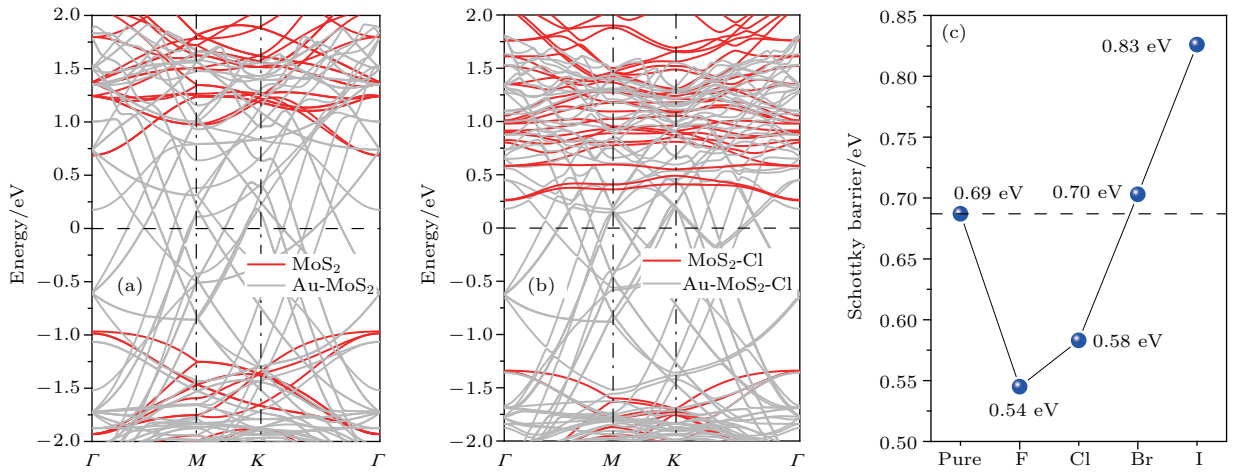


图4 (网刊彩色) (a) Au-MoS₂ 体系的能带结构; (b) Cl 掺杂的 Au-MoS₂ 体系的能带结构; (c) 纯净 MoS₂ 和卤族元素掺杂后肖特基势垒高度

Fig. 4. (color online) (a) Band structure of the Au-MoS₂ system; (b) band structure of the Cl-doped Au-MoS₂ system; (c) Schottky barrier height of the pure MoS₂ and halogen-doped MoS₂.

掺杂的结构, 肖特基势垒明显减小了. 我们的计算结果从原子尺度且定量地验证了上述实验上的猜测. 另外, 我们也给出了其他卤族元素掺杂对肖特基势垒的影响, 见图 4(c). F 掺杂后体系的肖特基势垒最低, Br 和 I 掺杂后体系的肖特基势垒反而增高.

3.4 差分电荷密度和布居分布

直观上看, Au-MoS₂ 界面肖特基势垒高度的改变主要源于体系费米能级的变化, 而费米能级的移动主要是因为界面处电荷转移以及化学键形成导致的. 为了更详细地分析不同卤族元素掺杂对 Au-MoS₂ 界面肖特基势垒高度的调制, 我们计算了卤族元素掺杂前后体系的差分电荷密度. 差分电荷

密度定义为

$$\Delta\rho = \rho_{A@B} - \sum_i \rho_i, \quad (3)$$

式中 $\rho_{A@B}$ 表示原子结合后体系的电荷密度; ρ_i 表示孤立原子的电荷密度, 下标 i 遍及体系所有原子求和. 该方法可以显示由于原子键合引起的电子密度变化. $\Delta\rho$ 的单位为 electrons/ \AA^3 . 我们分别计算了 Cl 原子掺杂前后 Au-MoS₂ 体系的电荷密度差, 并做了平行于 z 轴穿过掺杂原子的切片, 得到了平面上的电荷密度分布, 如图 5 所示. 图 5 中蓝色区域表示电子缺失的区域, 红色区域表示电子富集的区域. 结果显示, 在 Au-MoS₂ 界面处, 由于电荷转移而形成了偶极矩. 在 Cl 掺杂后, Au 原子层

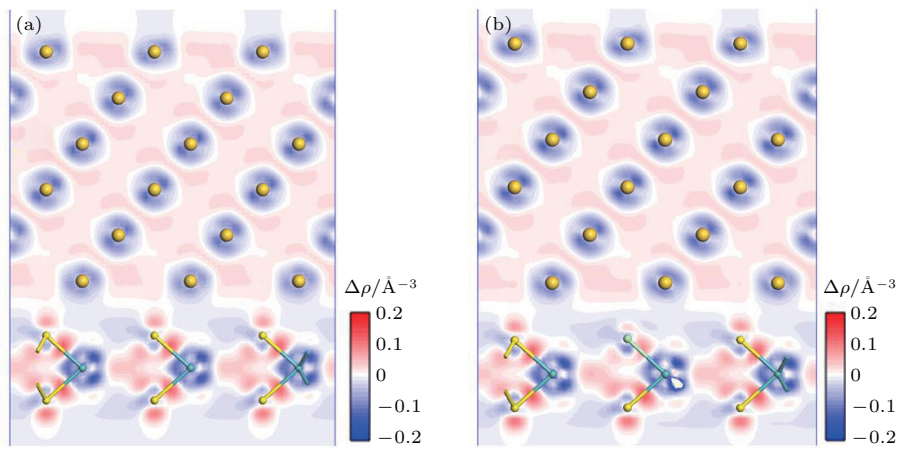


图5 (网刊彩色) (a) Au-MoS₂ 体系的差分电荷密度; (b) Cl 掺杂 Au-MoS₂ 的差分电荷密度

Fig. 5. (color online) (a) The difference of charge density for the Au-MoS₂ system; (b) the difference charge density of the Cl-doped Au-MoS₂.

和S_con (见图 1(e)) 原子层之间的电荷的转移明显减小, 导致界面处偶极矩变小, 使得费米能级的发生向下移动, 最终导致肖特基势垒的高度被降低.

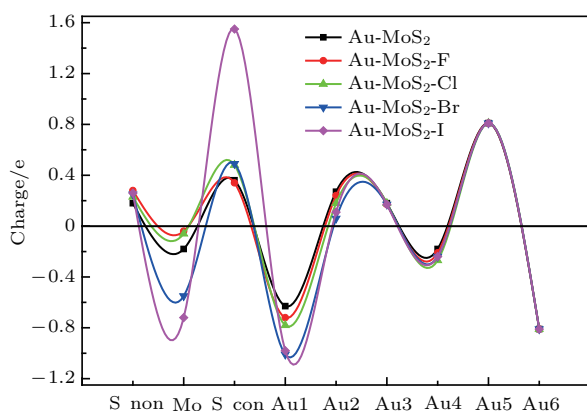


图 6 (网刊彩色) 不同卤族元素掺杂前后体系的电荷分布
Fig. 6. (color online) The charge distributions of the different halogen-doped structure and pure structure.

此外, 我们分别计算了不同卤族元素掺杂前后体系的电荷分布情况, 通过计算布居分析, 沿 z 轴对每一层原子的电荷进行求和, 做出了图 6. 我们发现不同卤族元素掺杂下, 每一层原子电荷量分布的趋势是一致的. S_non(见图 1(e)) 层原子周围集中了负电荷, Mo 原子层上集中了正电荷, S_con 层原子上集中了负电荷, Au1 层原子上出现了大量的正电荷, 这与经典的金属-半导体接触理论所得结果是一致的, 在金属半导体界面区出现了电荷耗尽区, 金属中的电子转移到了半导体上. 关于电荷转移对界面处偶极效应的贡献可以利用平板电容模型来描述^[25], 即

$$Q(d) = \alpha N(d)z_d, \quad (4)$$

这里 $\alpha = e^2/(\epsilon_0 A)$, A 为单层 MoS₂ 单胞的面积; $N(d)$ 代表从每个 MoS₂ 单胞转移到金属上的电子数; z_d 代表 S_con 和 Au1 之间转移电荷层的有效距离. 我们发现卤族元素的引入对电荷层之间有效距离同样具有不同的调制作用, 这就导致 z_d 的大小不同, 从而影响了界面偶极矩的大小.

4 结 论

本文通过基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了卤族元素掺杂对单层 MoS₂ 能带以及对 Au-MoS₂ 界面肖特基势垒高度的影响. 研究结果

显示卤族元素的掺杂使得单层 MoS₂ 呈现 n 型掺杂, 且在带隙引入杂质能级. 同时, F 和 Cl 的掺杂可以有效地降低 Au-MoS₂ 接触形成的肖特基势垒高度, 而 Br 和 I 的掺杂反而增大了肖特基势垒的高度, 其中 Cl 掺杂的研究结果很好地解释了实验上在 Cl 气氛下 Au-MoS₂ 接触电阻显著降低的物理机制. 基于差分电荷密度, 我们解释了肖特基势垒高度被调制的原因, 是由于卤族元素的掺杂导致了 Au 与单层 MoS₂ 界面处的电荷转移形成的偶极矩发生了变化. 不同元素掺杂效果的差异, 主要在于对界面处电荷转移的贡献大小不同. 本文研究结果有助于更深入地理解二维材料与金属界面的内在物理机制, 可以为后续的二维材料器件化设计与优化提供必要的依据.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Lee G H, Yu Y J, Lee C, Dean C, Shepard K L, Kim P, Hone J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 243114
- [4] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 *Nano Lett.* **11** 3768
- [5] Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A 2012 *Nano Lett.* **12** 3788
- [6] Liu W, Kang J, Sarkar D, Khatami Y, Jena D, Banerjee K 2013 *Nano Lett.* **13** 1983
- [7] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [8] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [9] Gong K, Zhang L, Ji W, Guo H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 125441
- [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] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [12] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [13] Liu H, Neal A T, Ye P D 2012 *ACS Nano* **6** 8563
- [14] Popov I, Seifert G, Tománek D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 156802
- [15] Zhang L Y, Fang L, Peng X Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 187101 (in Chinese) [张理勇, 方粮, 彭向阳 2015 物理学报 **64** 187101]
- [16] Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, Appenzeller J 2013 *Nano Lett.* **13** 100

- [17] Liu W, Kang J, Cao W, Sarkar D, Khatami Y, Jena D, Banerjee K 2013 *Proceedings of the IEEE International Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 9–11, 2013 p499
- [18] Gan L Y, Zhao Y J, Huang D, Schwingenschlögl U 2013 *Phys. Rev. B* **87** 245307
- [19] Liu D, Guo Y, Fang L, Robertson J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 183113
- [20] McDonnell S, Addou R, Buie C, Wallace R M, Hinkle C L 2014 *ACS Nano*. **8** 2880
- [21] Yang L M, Majumdar K, Liu H, Du Y C, Wu H, Hatzistergos M, Hung P Y, Tieckelmann R, Tsai W, Hobbs C, Ye P D 2014 *Nano Lett.* **14** 6275
- [22] 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
- [23] van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [24] Cheng Y C, Zhu Z Y, Schwingenschlögl U 2011 *Phys. Rev. B* **84** 153402
- [25] Khomyakov P A, Giovannetti G, Rusu P C, Brocks G, van den Brink J, Kelly P J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195425

First principles investigation of the tuning in metal-MoS₂ interface induced by doping*

Tao Peng-Cheng¹⁾²⁾ Huang Yan¹⁾ Zhou Xiao-Hao^{1)†} Chen Xiao-Shuang¹⁾ Lu Wei¹⁾

1) (National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 27 December 2016; revised manuscript received 1 March 2017)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials have shown great potential for electronic and optoelectronic applications. Among the 2D materials, molybdenum disulfide (MoS₂) has received great attention in the transition metal dichalcogenides family. Unlike graphene, 2D MoS₂ can exhibit semiconducting properties and its band gap is tunable with thickness. A demonstration of a single-layer MoS₂ based field-effect transistor (FET) with a high on/off current ratio (about 10⁸) has aroused the considerable interest. Although 2D MoS₂ exhibits fascinating intrinsic properties for electronics, the contact may limit the device performance severely. In a real device such as FET, semiconducting 2D MoS₂ needs contact with a metal electrode, and a Schottky barrier is always formed at the semiconductor-metal interface. The formation of low-resistance contact is a challenge, which is important for achieving high “on” current, large photoresponse and high-frequency operation. Therefore, understanding and tuning the interfaces formed between metals and 2D MoS₂ is critical to controlling the contact resistance. In this work, some efforts have been made to investigate the 2D MoS₂-metal interface in order to reduce the Schottky barrier height. By using the first-principles calculations based on density function theory, we investigate the effects of halogen doping-on metal-MoS₂ interface, including the formation energy of defect, electronic structure, charge difference, and population. All calculations are performed using the ultrasoft pseudopotential plane wave method implemented in the CASTEP code. We use the generalized gradient approximation for the exchange and correlation potential as proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof. Firstly, we calculate the formation energy to find the thermodynamically stable positions for the halogen elements located in 2D MoS₂. It is shown that the halogen elements tend to occupy the S site of a MoS₂ monolayer. Meanwhile, for the MoS₂ monolayer, the halogen doping may introduce the defect level into the forbidden gap and make the Fermi level shift. For the metal-MoS₂ interface, halogen doping can modulate its Schottky barrier height effectively in terms of Schottky-Mott model. This is because the Schottky barrier height at the metal-semiconductor interface depends on the difference between the Fermi level and the band edge position of the semiconductor. At the metal-MoS₂ interface, the Fermi level is partially pinned as a result of the interface dipole formation and the production of the gap states. Therefore, using different metals with different work functions cannot modify the Schottky barrier height effectively. Here we demonstrate that F and Cl doping can reduce the Schottky barrier height, while Br and I doping can increase it. According to the results of the differential charge density analysis, we can ascribe the tuning of Schottky barrier height to the influence of the dipole caused by the charge transfer among the interfaces. This study can explain the relevant experimental results very well and provide a potential route to achieving low-resistance contact in the future applications of 2D materials.

Keywords: Schottky barrier, MoS₂, doping, density functional theory

PACS: 82.65.+r, 73.20.-r, 74.62.Dh, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.66.118201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11334008, 61290301).

† Corresponding author. E-mail: xhzhou@mail.sitp.ac.cn