

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.06.015

MoS₂-In 与 MoS₂-Au 异质结界面 构型对势垒影响研究

李国军, 李中军, 郑雅惠, 汪汉浠, 宋宇轩, 朱闻新

(合肥工业大学 物理学院, 安徽 合肥 230601)

摘要:文章采用第一性原理计算方法对比研究单层二硫化钼(MoS₂)与 In, Au 形成的异质结的界面构型对界面势垒的影响。能带结构和束缚能计算表明, MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结是范德华接触; 由于界面 In 原子 d 轨道和 Au 原子 s 轨道电子态空间分布各向异性和各向同性, 界面势垒对构型表现出不同的依赖性; MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面势垒明显偏离 Schottky-Mott 定则的预测值, 电子密度差分结果分析证明, 界面电荷转移形成的偶极层是势垒偏离的主要原因。研究结果表明, 通过界面构型调控偶极层是调控 MoS₂-In 和 MoS₂-Au 范德华异质结界面势垒的一种新方法。

关键词:肖特基势垒; MoS₂-In 异质结; MoS₂-Au 异质结; 界面偶极; 界面构型

中图分类号: O471.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2024)06-0818-06

Investigation of the influence of interface configuration on the barrier of MoS₂-In and MoS₂-Au heterostructures

LI Guojun, LI Zhongjun, ZHENG Yahui, WANG Hanxi, SONG Yuxuan, ZHU Wenxin
(School of Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract: In this paper, the influences of interface configuration on Schottky barriers of MoS₂-In and MoS₂-Au heterostructures were comparatively investigated by the first-principles calculations. The calculated band structures and binding energy reveal that the MoS₂-In and MoS₂-Au contacts are vdW interfaces, and the interface barriers of these two contacts exhibit different dependences on interface configurations due to the distinctive spatial distributions of d orbital of In and s orbital of Au. On the other hand, it is found that the interface barriers of MoS₂-In and MoS₂-Au contacts substantially deviate from the prediction by Schottky-Mott rule. The analyses of electron density differences demonstrate that the main cause of interface barrier deviation is interface dipole induced by charge transfer at interface. The results indicate that regulating interface dipole by changing interface configurations is a new strategy to modulate interface barriers of MoS₂-In and MoS₂-Au heterostructures.

Key words: Schottky barrier; MoS₂-In heterostructure; MoS₂-Au heterostructure; interface dipole; interface configuration

过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenides, TMDCs)与金属形成的异质结界面是基于 TMDCs 的电子、光电子和自旋电子器件的重

要组成。在光电子器件中, TMDCs 与金属异质结的界面势垒是实现光生电荷分离的关键, 因此设计具有特定高度的界面势垒, 能够实现光生载

收稿日期: 2022-03-03; 修回日期: 2022-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12174080); 国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202110359082)

作者简介: 李国军(1996—), 男, 江西永新人, 合肥工业大学硕士生;

李中军(1976—), 男, 安徽霍邱人, 博士, 合肥工业大学教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: zjli@hfut.edu.cn.

流子的高效率分离^[1]。在电子、光电子和自旋电子器件的电极设计中,降低 TMDCs 与金属电极之间的界面势垒,获得欧姆接触对于载流子的高效率传输至关重要^[2]。因此,调控 TMDCs 与金属之间的界面势垒,是物理、材料、电子学和光电学研究的热点。

调控 TMDCs 与金属异质结界面势垒的前提是揭示决定势垒大小的因素。根据 Schottky-Mott 定则,电子和空穴通过界面的势垒分别由金属功函数与 TMDCs 的电子吸附能差值以及金属功函数与 TMDCs 的电离能差值决定^[3-4]。然而,已开展的研究表明,除了金属功函数,复杂的界面相互作用也是影响势垒的重要因素,主要包括金属诱导能隙态、界面化学成键形成的界面态、表面杂质导致的缺陷态、界面电荷转移产生的偶极层等^[5]。这些界面相互作用导致费米能级钉扎现象,使界面势垒调控变得复杂和困难。

要调控界面势垒,抑制甚至消除界面相互作用是关键。为此,研究者开展了大量的探索,如在 TMDCs 与金属层之间插进六方氮化硼等超薄介质缓冲层,在 TMDCs 表面制备石墨烯等二维金属性材料,将金属薄片直接碾压在 TMDCs 表面等^[6-9]。这些措施部分消除了界面相互作用,同时也产生了新的问题,如引进介质缓冲层会产生新的界面隧穿势垒,制备二维金属材料导致界面缺陷和接触不良等^[1-3]。文献[10]中实验采用低温电子束蒸发方法在单层和少层二硫化钼(MoS₂)表面制备出铟(In)薄膜,测量结果表明,MoS₂ 与 In 界面是范德华接触,界面分离清晰,MoS₂ 在保持完整几何结构的同时获得了很低的界面接触电阻^[10];值得注意的是,尽管界面范德华接触极大地抑制了界面相互作用,但是界面能带匹配及其势垒高度(0.25 eV)仍然偏离 Schottky-Mott 定则预测的结果(-0.21 eV)。因此,调控范德华界面相互作用和界面势垒仍然面临挑战。

范德华接触属于弱相互作用界面。最近的实验研究表明,制备二硒化钼(MoSe₂)范德华双层结构并调控界面堆叠构型,可以调控 MoSe₂ 双层的谷极化度^[11]。该结果表明调控界面构型是研究界面相互作用的重要手段。

鉴于此,本文采用第一性原理计算方法对比研究界面构型对 MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面肖特基势垒的影响。结果表明,MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面肖特基势垒对界面构型具有明显的依赖性,这种依赖性由界面偶极层和

原子电子结构特点决定。本文研究结果为调控 TMDCs 与金属异质结界面肖特基势垒提供了新思路。

1 计算方法

本研究采用基于密度泛函(density functional theory, DFT)理论的 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)软件包完成所有计算模拟工作。计算中采用投影缀加平面波赝势(projected augmented wave, PAW)方法描述价电子与离子实之间的相互作用,其中采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的 PBE(Perdew-Burk-Ernzerhof)交换关联泛函。平面波基组的截断能为 500 eV;对于几何结构优化和电子结构计算,布里渊区分别取样为 15×15×1 和 19×19×1;自洽迭代能量收敛值为 10⁻⁶ eV,几何结构弛豫收敛于 0.1 eV/nm。

2 结果与讨论

2.1 计算模型

在几何结构建模中,本文选取单层 MoS₂ 与 6 层 In 和 Au 构建异质结模型。MoS₂ 与表面真空层取值为 3 nm,以消除相邻镜像之间的相互作用。根据界面表层和次表层 In 或 Au 原子与 MoS₂ 的相对位置命名为界面构型;In 或 Au 原子与 S 原子对应,标记为 A;与 MoS₂ 的六角中心对应,标记为 B;与 Mo 原子对应,标记为 C。根据上述规则,MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结界面构型分为 6 类,即 AB、AC、BA、BC、CA、CB,如图 1 所示。

以图 1a 为例,AB 表示表层和次表层的 In 或 Au 依次与 MoS₂ 的 S 原子和六角中心对应。在结构优化中,保持 3 层金属原子的几何结构与体相一致,允许表面 3 层原子弛豫来模拟表面结构与性质。金属与半导体形成异质结时,结合能(E_b)是衡量界面相互作用强弱的重要参数,其计算公式为:

$$E_b = E_{SM} - E_S - E_M \quad (1)$$

其中: E_{SM} 、 E_S 、 E_M 分别为半导体与金属异质结、半导体、金属 3 个体系的总能量; E_b 的正值和负值分别表示半导体与金属形成的异质结是一个放热和吸热过程。

根据 Schottky-Mott 定则,半导体与金属界面势垒由功函数决定,即电子通过界面传输,势垒的计算公式为:

$$\Phi_e = W_M - \chi_S \quad (2)$$

而空穴势垒的计算公式为:

$$\Phi_h = I_S - W_M \quad (3)$$

其中, W_M 、 χ_S 、 I_S 分别为金属的功函数、半导体的

电子吸附能和电离能。

半导体与金属界面的实际界面势垒不仅由式(1)、式(2)的功函数决定,还与界面相互作用密切相关。

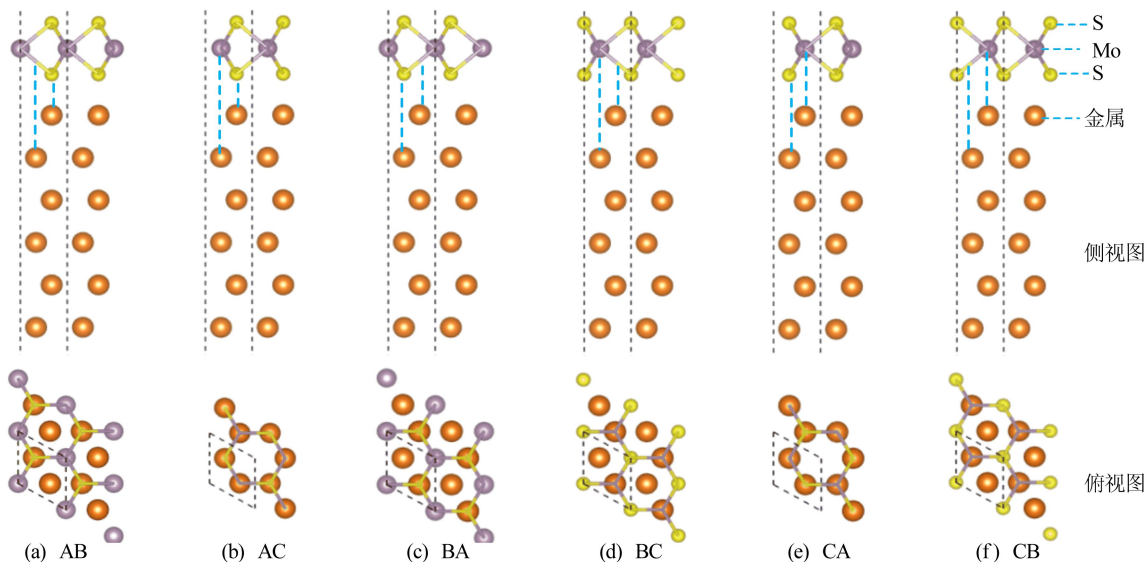


图 1 MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结 6 种界面构型的几何结构侧视图和俯视图

无论是化学成键还是范德华接触的界面,界面偶极是广泛存在于异质结界面处的相互作用。

通常情况下,界面偶极层的极性与强弱可以由界面电荷密度差分来表达,计算公式为:

$$\Delta\rho = \rho_{SM} - \rho_{S\rho M} \quad (4)$$

其中, ρ_{SM} 、 ρ_S 、 ρ_M 分别为半导体与金属异质结、半导体和金属 3 个体系的垂直于界面方向的平面平

均电子密度。界面某处 $\Delta\rho$ 的正值或负值表示半导体与金属形成异质结时该处有电子集聚或耗散。

2.2 结果与分析

MoS₂-6In 和 MoS₂-6Au 异质结的界面距离、界面结合能 E_b 随界面构型 AB、AC、BA、BC、CA、CB 变化的规律如图 2 所示,其中 E_b 由式(1)计算得到。

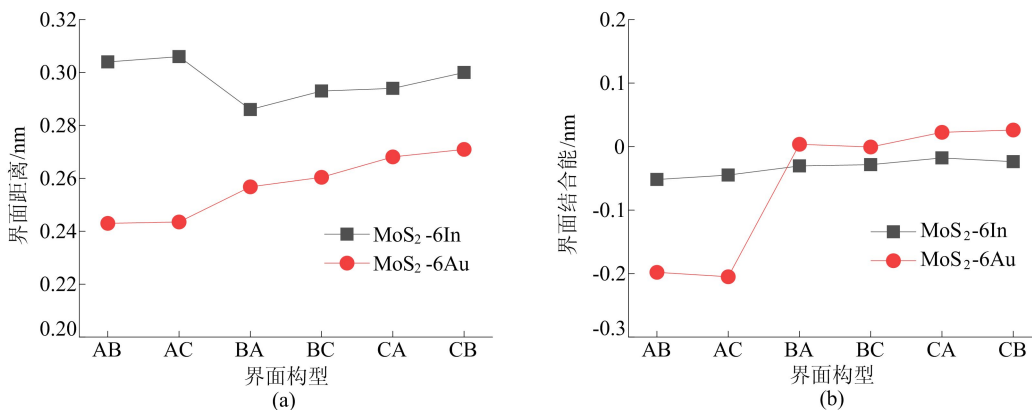


图 2 MoS₂-6In 和 MoS₂-6Au 异质结界面距离、界面结合能随界面构型变化的规律

由图 2a 可知:MoS₂-6In 异质结的界面距离明显小于 MoS₂-6Au 异质结;MoS₂-6In 异质结的界面距离随构型呈 Z 字型变化趋势,其中 AB 与 AC 构型的界面距离较大;而 MoS₂-6Au 异质结

呈反 Z 字型变化趋势,其中 AB 与 AC 构型的界面距离较小。由图 2b 可知,MoS₂-6In 异质结的 E_b 随构型变化较小,而 MoS₂-6Au 异质结的 E_b 变化较大,且仍呈反 Z 字型变化趋势。

MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面距离、界面结合能 E_b 随界面构型呈现的不同变化趋势可以从界面原子电子结构特点加以理解。S、In、Au 原子的未充满壳层分别是 p、d、s 轨道;S、In 原子的 p 和 d 电子态的空间分布具有各向异性,而 Au 原子的 s 电子态的空间分布是各向同性。原子未充满壳层电子态空间分布的特点决定 MoS₂-Au 异质结的界面 Au 与 S 原子正对应,即 AB 和 AC 构型,可以形成最强的界面相互作用;MoS₂-In 异质结的 In 必须正对应 MoS₂ 的六角中心,即 BA 和

BC 构型,可以形成最强的界面作用。关于界面距离和结合能的计算证明 MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面作用是范德华作用,同时也表明决定界面弱范德华作用的基础是界面原子的电子结构特点。

MoS₂-6In 和 MoS₂-6Au 异质结的能带结构随界面构型 AB、AC、BA、BC、CA、CB 变化的规律如图 3 所示。

图 3 中,蓝色圆点为 MoS₂ 对电子态的贡献,圆点越大表示贡献的权重越大。

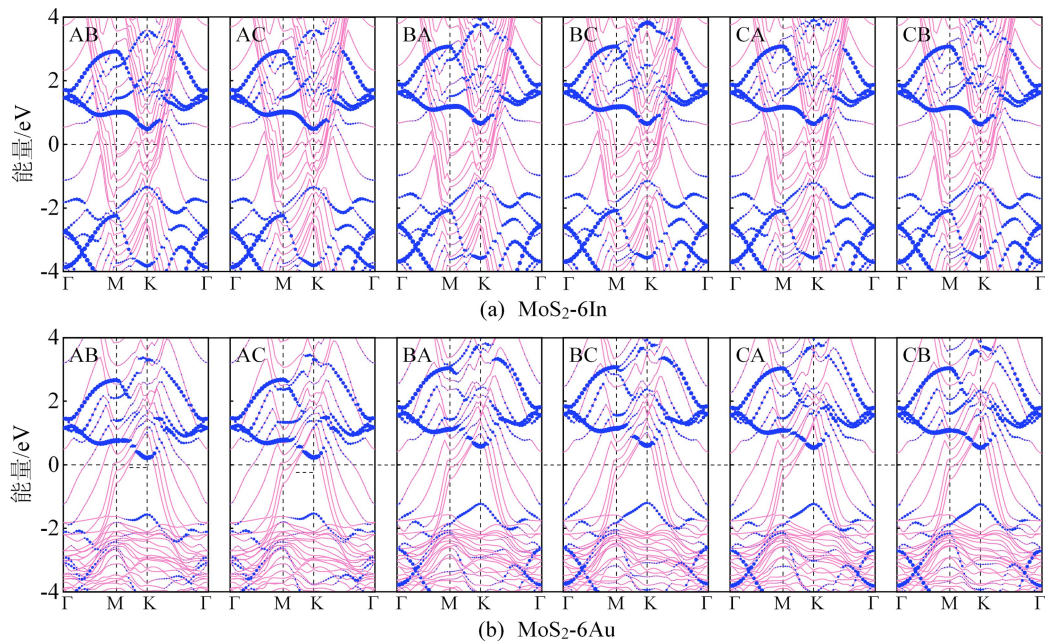


图 3 MoS₂-6In 和 MoS₂-6Au 异质结的能带结构随界面构型 AB、AC、BA、BC、CA、CB 变化的规律

从图 3 可以看出,MoS₂-6In 和 MoS₂-6Au 2 种异质结的能带结构随界面构型的演化过程如下:

首先,MoS₂ 与 In 或 Au 形成异质结时,各种构型中的 MoS₂ 层的能带结构保持较好,与单层 MoS₂ 基本相同,这表明 2 种异质结界面没有发生显著的化学成键,界面相互作用为弱的范德华力。

其次,MoS₂-6In 和 MoS₂-6Au 异质结的界面势垒,即 MoS₂ 导带底 (conduction band minimum, CBM) 与体系费米能级的能量差值同 Schottky-Mott 定则的预测结果仍然相差较大。

MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面势垒随界面构型变化的规律如图 4 所示。

图 4 中,红色虚线和蓝色虚线分别给出了根据 Schottky-Mott 定则并由式(2)计算的肖特基势垒。

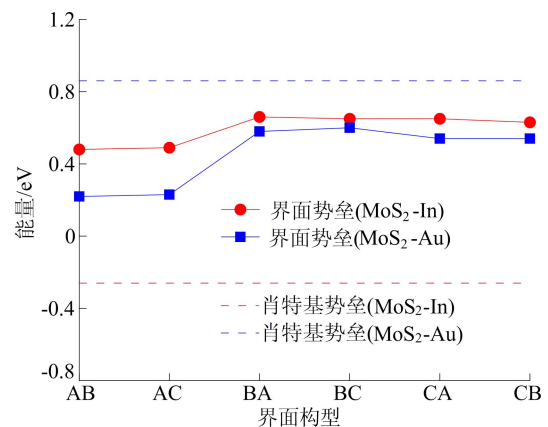


图 4 MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面势垒随界面构型的变化

从图 4 可以看出:MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面势垒随构型呈现 Z 字型变化趋势;相较而言,2 种异质结的构型 AB 和 AC 的势垒高度较小。按照 Schottky-Mott 定则,根据功函数计算

得到的 MoS_2 -In 异质结的界面是欧姆接触,界面势垒约 -0.26 eV; MoS_2 -Au 异质结的界面势垒约 0.86 eV,界面近似是双极性肖特基接触。而对于 MoS_2 -In 和 MoS_2 -Au 异质结,根据计算的能带结构得到的界面势垒分别介于 $0.4\sim 0.7$ eV 和 $0.2\sim 0.6$ eV 之间,与 Schottky-Mott 定则预测的结果相比,前者界面势垒变大,后者变小。从能带结构获得的界面势垒与 Schottky-Mott 定则预测结果之间的差异表明,尽管 MoS_2 与 In 和 Au 界

面是范德华接触,界面没有化学成键和缺陷诱导的界面态的影响,但界面的相互作用仍然导致势垒偏离 Schottky-Mott 定则预测的结果。

为了揭示导致 MoS_2 -In 和 MoS_2 -Au 异质结界面势垒偏离 Schottky-Mott 定则预测结果的原因,本文根据式(4)计算了电荷密度差分的大小和正负随构型的变化,以表征界面偶极的强弱和方向。 MoS_2 -In 和 MoS_2 -Au 异质结 6 种界面构型的平面平均电荷密度差分如图 5 所示。

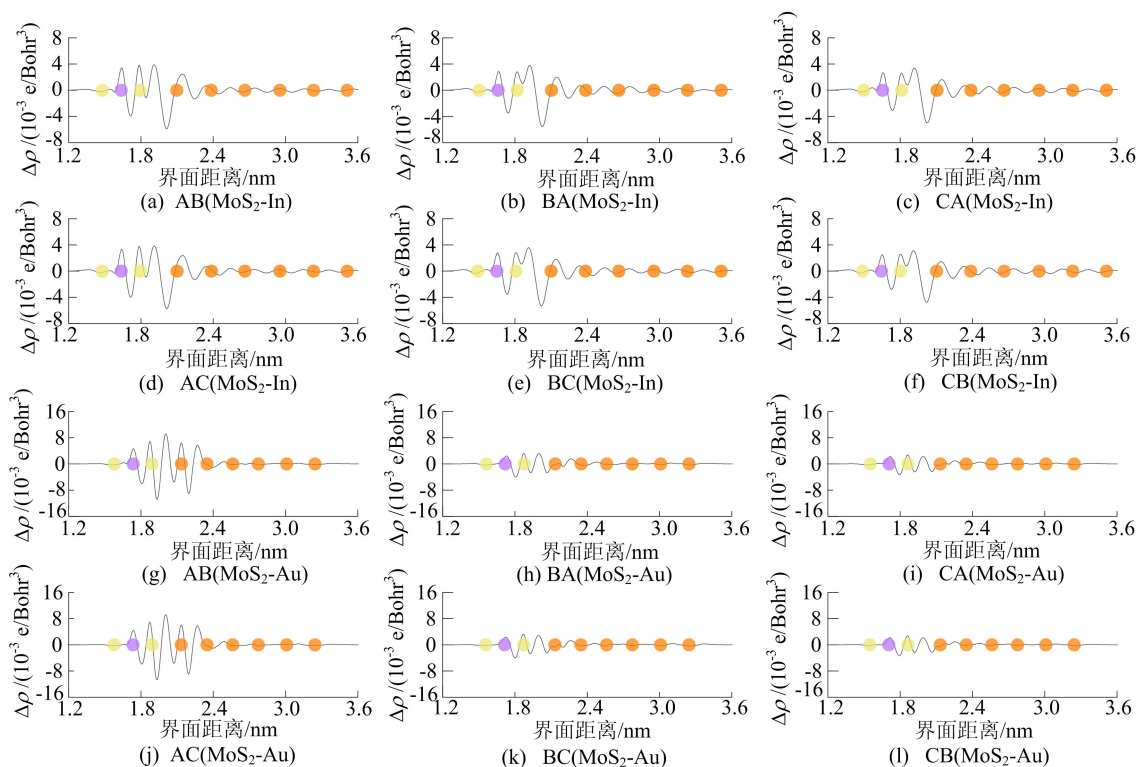


图 5 MoS_2 -In 和 MoS_2 -Au 异质结 6 种界面构型的平面平均电荷密度差分

由图 5a~图 5f 可知,对于 MoS_2 -In 异质结,各构型界面处靠近 S 原子处形成电子集聚区,靠近 In 原子处出现电荷耗散区,因此形成了由 MoS_2 侧指向 In 原子的偶极层。不同的是,对于 AB 和 AC 构型,靠近 S 原子的电荷集聚区分裂为 2 个独立的峰,其中 1 个进入 MoS_2 层内,导致这 2 个构型的界面偶极强度被显著削弱;对于 BA、BC、CA、CB 构型,电荷集聚区虽然也出现分裂趋势,但是整体还是分布在界面处。因此,与 BA、BC、CA、CB 构型相比, MoS_2 -In 异质结的 AB 和 AC 构型弱的界面偶极分布将使界面势垒较小地偏离 Schottky-Mott 定则预测。

从图 5g~图 5l 可以看出,界面处靠近 S 和 Au 原子处分别出现 1 个电子耗散区,在界面中间出现 1 个电子集聚区,界面内形成 2 个由中间指

向界面处 S 和 Au 原子的偶极层。不同的是,AB 和 AC 构型的电子集聚明显大于 BA、BC、CA、CB 构型,这将导致 MoS_2 -Au 异质结的 AB 和 AC 构型的界面势垒更加明显地偏离 Schottky-Mott 定则的预测结果。

对于 MoS_2 -In 和 MoS_2 -Au 异质结,从不同构型的界面偶极强弱分布推导的势垒偏离 Schottky-Mott 定则预测的程度,即 MoS_2 -In 的 AB 和 AC 构型界面势垒偏离最大, MoS_2 -Au 的 AB 和 AC 构型偏离最小,与从能带计算获得的势垒分布趋势是一致的,如图 4 中蓝线和红线所示。

3 结 论

本文采用第一性原理计算方法对比研究了
(下转第 828 页)

- [9] TAN J Q, TONG G Y. A nonstationary ternary 4-point shape-preserving subdivision scheme[J]. *Journal of Mathematics*, 2021, 2021: 1-10.
- [10] DYN N. Subdivision schemes in CAGD[J]. *Advances in Numerical Analysis*, 1992, 2: 36-104.
- [11] REHAN K, SABRI M A. A combined ternary 4-point subdivision scheme[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2016, 276: 278-283.
- [12] SIDDIQI S S, YOUNIS M. The m -point quaternary approximating subdivision schemes[J]. *American Journal of Computational Mathematics*, 2013, 3: 6-10.
- [13] BADOUAL A, ROMANI L, UNSER M. Active subdivision surfaces for the semiautomatic segmentation of biomedical volumes[J]. *IEEE Transactions on Image Processing*, 2021, 30: 5739-5753.
- [14] NOVARA P, ROMANI L. Complete characterization of the regions of C2 and C3 convergence of combined ternary 4-point subdivision schemes[J]. *Applied Mathematics Letters*, 2016, 62: 84-91.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 822 页)

MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面构型对界面势垒的影响,得到的结论如下。

1) MoS₂-In 与 MoS₂-Au 异质结形成的是范德华接触,与实验观测结果一致。

2) 界面势垒对构型表现出明显不同的依赖性,并可从界面 In 原子和 Au 原子电子态空间分布的各向异性和各向同性对依赖性给予理解。

3) MoS₂-In 和 MoS₂-Au 异质结的界面势垒明显偏离 Schottky-Mott 定则的预测值,这种偏离由界面电荷转移形成的偶极层决定,界面构型不同,偶极层强弱不同。

研究表明,调控 MoS₂-In 与 MoS₂-Au 范德华异质结界面构型可以调控偶极层,进而调控界面势垒。本文研究结果可为实验上调控和改进基于 MoS₂ 的器件性能提供重要的理论参考。

[参 考 文 献]

- [1] SAPTRASHI D, AMRITANAND S, ERIC P, et al. Transistors based on two-dimensional materials for future integrated circuits [J]. *Nature Electronics*, 2021, 4: 786-799.
- [2] SHEN P C, SU C, LIN Y X, et al. Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors [J]. *Nature*, 2021, 593: 211-217.
- [3] WANG Y, KIM J C, WU R J. Van der Waals contacts between three-dimensional metals and two-dimensional semiconductors [J]. *Nature*, 2019, 568: 70-74.
- [4] LIU Y, GUO J, ZHU E B, et al. Approaching the Schottky-Mott limit in van der Waals metal-semiconductor junctions [J]. *Nature*, 2018, 557: 696-700.
- [5] LI S Y, MA Y, NABONSWENDE A N O, et al. p-/n-Type modulation of 2D transition metal dichalcogenides for electronic and optoelectronic devices [J]. *Nano Research*, 2022, 15(1): 123-144.
- [6] WANG Q Q, CAO L M, LIANG S J, et al. Efficient Ohmic contacts and built-in atomic sublayer protection in MoSi₂N₄ and WS₂N₄ monolayers [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, 5: 71(2021).
- [7] CHIT S L, JING Y C, YEE S A, et al. Quantum transport in two-dimensional WS₂ with high-efficiency carrier injection through indium alloy contacts [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 13700-13708.
- [8] 张亚东, 贾昆鹏, 吴振华, 等. 二硫化钨场效应晶体管金属接触的研究进展 [J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(2): 109-118.
- [9] LIU Y, ZHANG Q, ZHANG W D, et al. Tuning Schottky barrier and contact type of Metal-Semiconductor in Ti₃C₂T₂/MoS₂ (T=F, O, OH) by strain: a first-principles study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125: 16200-16210.
- [10] KIM B K, KIM T H, CHOI D H, et al. Origins of genuine Ohmic van der Waals contact between indium and MoS₂ [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, 5: 9(2021).
- [11] ZHAO N, DUO S. Dipole-induced Ohmic contacts between monolayer Janus MoSSe and bulk metals [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, 5: 72(2021).

(责任编辑 胡亚敏)