

# 非金属元素掺杂二硒化钨/石墨烯异质结对其肖特基调控的理论研究\*

马浩浩<sup>‡</sup> 张显斌<sup>†</sup> 魏旭艳 曹佳萌

(西安理工大学理学院, 西安 710048)

(2020年1月12日收到; 2020年3月23日收到修改稿)

采用平面波超软赝势方法研究了非金属元素掺杂对二硒化钨/石墨烯肖特基电子特性的影响. 研究表明二硒化钨与石墨烯层间以范德瓦耳斯力结合形成稳定的结构. 能带结果表明二硒化钨与石墨烯在稳定层间距下形成 n 型肖特基势垒. 三维电子密度差分图表明石墨烯中的电子向二硒化钨移动, 使二硒化钨表面带负电, 石墨烯表面带正电, 界面形成内建电场. 分析表明, 将非金属原子掺杂二硒化钨可以有效地调控二硒化钨/石墨烯肖特基势垒的类型和高度. C, O 原子掺杂二硒化钨时, 肖特基类型由 p 型转化为 n 型, 并有效降低了肖特基势垒的高度; N, B 原子掺杂二硒化钨时, 掺杂二硒化钨体系表现出金属性, 与石墨烯接触表现为欧姆接触. 本文结果可为二维场效应晶体管的设计与制作提供相关指导.

**关键词:** 异质结, 二硒化钨, 能带调控, 第一性原理

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 79.60.Jv

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200080

## 1 引言

随着半导体工艺的不断进步, 工艺尺寸越来越接近硅工艺的极限, 单位面积内集成的晶体管数量不断提高导致功耗不断增加, 摩尔定律受到了严峻的挑战<sup>[1-4]</sup>. 近年来, 二维材料由于其优异的电学、光学、力学、热学性质, 有望代替硅成为下一代主流的半导体材料<sup>[5-9]</sup>. 例如最早发现的二维材料石墨烯 (graphene), 具有优异的导热性能<sup>[10]</sup> ( $3 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) 和力学性能<sup>[11]</sup> ( $1.06 \times 10^3 \text{ GPa}$ )、室温下具有较高的电子迁移率<sup>[12]</sup> ( $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 等, 在新能源储存<sup>[8]</sup>、电磁干扰屏蔽<sup>[13]</sup>、集成电路<sup>[14]</sup>、场效应晶体管<sup>[15]</sup> 等领域具有广阔的应用前景, 但零带隙使得 graphene 晶体管很难具有器件的开关状态, 尽管利用特殊基底、掺杂、光刻<sup>[16]</sup> 等方法使

得 graphene 获得能带间隙, 但其间隙范围仍然较小 ( $< 1.0 \text{ eV}$ ), 且这些方法会导致 graphene 导电性能降低, 这很大程度地限制了其在电子器件领域的应用.

2010年, 过渡金属硫化物 (TMDs) 材料的出现突破了 graphene 在电子器件中的局限性<sup>[17]</sup>. 与 graphene 不同的是, TMDs 材料具有令人满意的禁带宽度 (例如: 能带间隙为  $1.2\text{--}1.9 \text{ eV}$  的二硫化钼、能带间隙大于  $2 \text{ eV}$  的单层  $\text{WS}_2$  材料等) 以及较高的电子迁移率 (例如室温下二硫化钼迁移率为  $200 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[18,19]</sup>. 通过改变 TMDs 材料层数、外加偏压、材料应变等方式可对其能带结构进行  $1\text{--}2 \text{ eV}$  可靠调控, 当 TMDs 材料由体相降低到单层时, 会由间接带隙转变为直接带隙, 其电学、光学性能也会发生显著变化. 这些优势使 TMDs 被广泛应用在高性能纳米电子器件和光电

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60771053, 60971015) 和陕西省创新能力支撑计划 (批准号: 2018PT-27) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangxianbin@xaut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: mahaohao@stu.xaut.edu.cn

器件中. TMDs 材料化学式是  $MX_2$ ,  $M$  是指过渡金属元素 (例如: 钼、钨、铌、铪、钛),  $X$  是指硫族元素 (例如: 硫、硒、碲). 块状 TMDs 像石墨一样, 可被剥离成单层或者多层的纳米片. 与 graphene 相比较, 单层 TMDs 呈现一种  $X-M-X$  的三明治结构, 具有半导体或超导性质, 并且带隙具有可控、可调的性质<sup>[20,21]</sup>. 近年来,  $WSe_2$  作为 TMDs 材料中的一员, 也备受关注<sup>[22-24]</sup>. 当二维  $WSe_2$  从多层转变成单层时, 其能带结构发生了变化<sup>[25,26]</sup>. 一方面,  $WSe_2$  由间接带隙转变成直接带隙, 并且发生了谷间自旋耦合; 另一方面, 多层  $WSe_2$  带隙为 1.2 eV, 而单层的  $WSe_2$  带隙为 1.65 eV<sup>[21]</sup>. 2012 年, Fang 等<sup>[27]</sup> 基于单层  $WSe_2$  化学吸附  $NO_2$  表面掺杂, 制备出高性能 p 型场效应管, 在室温下有效空穴迁移率高达  $250 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 并且  $I_{ON}/I_{OFF} > 10^6$ . 2015 年, Zhou 等<sup>[28]</sup> 应用化学气相沉积方法制备出大面积单层  $WSe_2$  材料, 并利用单层  $WSe_2$  材料制作了 p 型场效应晶体管, 发现单层  $WSe_2$  具有良好的晶体质量, 在室温下单层  $WSe_2$  有效的空穴载流子迁移率高达  $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 2019 年, 王丹等<sup>[29]</sup> 通过氢化单层  $WSe_2$  表面, 发现氢化可产生 p 型掺杂的效果, 即氢化  $WSe_2$  材料可制作 p 型场效应晶体管. 由于单层  $WSe_2$  具有优异的光电性能, 其带隙能够满足电子器件和光电器件的大部分需求, 并且单层的  $WSe_2$  也是首个被发现其输运性质可以调整为有 p 型或者双极性行为的半导体材料. 这些性质使得  $WSe_2$  在场效应晶体管中具有极大的应用价值.

近年来, 将两个或多个二维材料组合应用于肖特基二极管、场效应管、光电器件以及集成电路等已成为研究的热点<sup>[2,30-33]</sup>. 二维 TMDs 材料可以和各种二维材料结合制备异质结, 并且晶格失配率较低<sup>[34]</sup>. 因此, TMDs 材料与其他二维金属材料结合构成异质结是新一代场效应晶体管的基石<sup>[35,36]</sup>. 2013 年, Liu 等<sup>[37]</sup> 用 Ti 和 Au 与单层  $WSe_2$  接触形成金属- $WSe_2$  肖特基, 发现在高负电荷下有一个很小的空穴电流, 比电子电流低 3—5 个数量级. 其机理在于界面处的肖特基势垒高度削弱了空穴传输. 由金属和二维 TMDs 材料界面形成的肖特基势垒, 往往会降低空穴的注入效率, 从而降低场效应晶体管的性能, 这极大的限制了二维 TMDs 材料在场效应晶体管中的应用<sup>[38]</sup>. 2014 年 Tosun 等<sup>[39]</sup> 用金属 Pt, K 与单层  $WSe_2$  接触用于

降低肖特基势垒高度 (SBH), 发现 K 与  $WSe_2$  接触时单层的  $WSe_2$  表现为 n 型, Pt 与  $WSe_2$  接触时单层的  $WSe_2$  表现为 p 型, 且  $I_{ON}/I_{OFF} > 10^4$  电流增益大于 12. 2015 年, Lee 等<sup>[40]</sup> 用金属 Co 与单层  $WSe_2$  接触形成肖特基时, 电子迁移率增强, 但是  $WSe_2$  由 p 型转化为 n 型. 其机理是 Co 金属和  $WSe_2$  界面接触费米能级上移, 费米能级达到平衡后导电通道电子输运能力取决于导带最小值 (CBM). 2019 年, 谭森等<sup>[41]</sup> 研究了  $WS_2/WSe_2$ ,  $WS_2/WTe_2$  和  $WSe_2/WTe_2$  等范德瓦耳斯异质结的结构和性质, 发现这 3 种范德瓦耳斯异质结都为 n 型. 值得注意的是, 虽然基于二维 TMDs 材料的场效应晶体管研究众多, 但其多为 n 型场效应晶体管, 而 p 型场效应晶体管的制备仍然是一个巨大的挑战. 虽然引入金属原子可以降低 SBH, 但多为 n 型场效应晶体管, 只有引入 Pt 原子才为 p 型场效应晶体管. 总之, 这些研究表明, 设计低 SBH 的 TMDs/金属触点相对比较困难, 这限制了基于 TMDs 材料场效应晶体管的发展.

随着实验研究和理论研究的不断深入, 人们对设计较低的 SBH 和调控肖特基类型问题进行了大量的研究. 2014 年, Chuang 等<sup>[42]</sup> 利用化学或静电高度掺杂 graphene, 制备出具有 n 型和 p 型的  $WSe_2$  场效应晶体管, 电子迁移率高达  $330 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 空穴迁移率高达  $270 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 2017 年, Tang 等<sup>[43]</sup> 通过 CVD 技术对 graphene 源极/漏极进行掺杂, 生长出 graphene/ $WSe_2$  横向异质结的场效应晶体管,  $I_{ON}/I_{OFF}$  可提高 2 个数量级至  $10^8$ , 并获得单极 p 型特征, 但其制作工艺复杂且不能大规模生产. Yue 等<sup>[44]</sup> 报道了一种大规模、高质量的  $MoS_2(1-x)Se_{2x}/\text{graphene}$  异质生产方法, 该异质结具有可控结构和光电晶体管的电子性能. 2020 年, Qiu 等<sup>[34]</sup> 在异质结  $WSe_2/\text{graphene}$  中引入 W 及 Se 空位, 发现空位的引入对  $WSe_2$  的电子结构有很大的影响, 特别是 W 空位的影响要大于 Se 空位的影响. 这些研究表明, 化学掺杂可以有效的控制  $WSe_2/\text{graphene}$  肖特基的类型, 降低肖特基势垒高度, 提升  $WSe_2/\text{graphene}$  异质结的电学性能 (如电子或空穴的迁移率, 开关比等). 值得注意的是, 大量的研究者在  $WSe_2/\text{graphene}$  肖特基中引入的原子多为金属原子, 使得单层  $WSe_2$  很容易从 p 型转化为 n 型. 与金属相比, graphene 在常温下具有较高的电子迁移率, 电阻率为  $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$  比铜和银更

低<sup>[45]</sup>, 导热系数是铜、铝等金属的数 10 倍 (导热系数: 5300 W/(m·K)), graphene 的硬度超过金刚石, 断裂强度达到钢铁的 100 倍<sup>[46]</sup>.

本文采用平面波超软赝势方法研究了非金属原子 (B, C, N, O) 掺杂二硒化钨/石墨烯, 对界面相互作用和电子性质的影响. 掺杂异质结的能带结构讨论了掺杂对肖特基的影响, 确定了肖特基势垒的类型和高度.

## 2 计算方法

本文所有计算基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势方法 (USP)<sup>[47]</sup>, 使用 CASTEP 模块完成<sup>[48]</sup>. 研究了  $\text{WSe}_2(1-x)(\text{B, C, N, O})_{2x}/\text{graphene}$  异质结界面相互作用和电子性质, 检测了界面电荷的重分布, 确定肖特基势垒的类型和高度. 在建立异质结前, 首先采用广义梯度近似<sup>[49]</sup> (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法对单层六方相  $\text{WSe}_2$  (空间群为  $P6_3/mmc$ ) 晶胞进行几何优化, 其晶格常数为  $a = b = 0.330$  nm. 同时对 graphene 晶胞进行几何优化, 其晶格常数为  $a = b = 0.246$  nm. 优化后的计算结果与已报道的实验值误差小于 1% ( $\text{WSe}_2$ :  $a = b = 0.327$  nm; graphene:  $a = b = 0.246$  nm)<sup>[1,50]</sup>. 本文所涉及的超晶胞结构以几何优化后的晶胞为基础来展开后续计算分析.

根据优化后的晶格常数选取单层  $\text{WSe}_2$  的周期结构为  $3 \times 3 \times 1$ , 随机选取一个 Se 原子分别被 B, C, N, O 取代, 如图 1 所示. 以此结构为基础与周期结构为  $4 \times 4 \times 1$  的 graphene 进行异质结匹配, 由此构成  $\text{WSe}_2(1-x)(\text{B, C, N, O})_{2x}/\text{graphene}$  异质结. 为了精确描述层间范德瓦耳斯力<sup>[51]</sup>, 在 GGA-PBE 方案中选择了 Tkatchenko-Scheffler (TS)<sup>[52]</sup> 色散修正, 此色散修正得到体系的总能量

可表示为  $E_{\text{total}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{vdw}}$ , 其中,  $E_{\text{KS-DFT}}$  表示传统 Kohn-Sham DFT 计算得到体系的总能量,  $E_{\text{vdw}}$  表示由层间范德瓦耳斯力产生的能量. 在描述原子核与电子之间的相互作用时, 选取的电子组态分别为 C:  $2s^22p^2$ ; W:  $5d^46s^2$ ; Se:  $4s^24p^4$ . 布里渊区网格选取为  $5 \times 5 \times 1$ <sup>[53]</sup>, 每个原子位移不超过  $5 \times 10^{-4}$  nm, 每个原子所承受的应力不超过 0.07 GPa, 平面波动能截断为 450 eV, 自洽收敛精度为  $2.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子间受力不超过 0.05 eV/nm. 真空层厚度设置为 1.5 nm.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构稳定性

基于图 1 建立的 4 种物理模型, 为了深入研究异质结的匹配情况, 计算了  $\text{WSe}_2(1-x)(\text{B, C, N, O})_{2x}/\text{graphene}$  异质结的晶格失配率. 设定优化后异质晶晶格常数为  $a'$ , 单层二硒化钨超胞晶格常数为  $a_1$ , graphene 超胞晶格常数为  $a_2$ , 定义晶格失配率为  $\sigma = (a_2 - a_1)/a_1$ . 如表 1 所示, 5 种不同异质结其晶格适配率都不超过 1%, 满足完全共格 ( $|\sigma| < 5\%$ ) 条件. 结果表明 4 种不同掺杂异质结的晶格适配率都小于  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结, 这是由于掺杂原子半径都小于 Se 原子半径. 随着掺杂原子半径逐渐增大 (即  $R_{\text{O}} < R_{\text{N}} < R_{\text{C}} < R_{\text{B}}$ )<sup>[54]</sup>, 晶格失配率呈现出先下降后上升的趋势, 当硼原子掺杂  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结时晶格失配率最大. 这是由于 Se 原子 p 轨道有 4 个电子, 随着掺杂元素 p 轨道电子逐渐减少, 其得电子能力逐渐减弱, 而当 p 轨道仅有 1 个电子时, 其表现出较强的失电子能力. 值得注意的是, 二维材料可以承受很强的拉伸和挤压. 根据 Xie 等<sup>[55]</sup> 的报道, 褶皱的 graphene 可以被拉伸至 30% 左右. 也有研究表明,

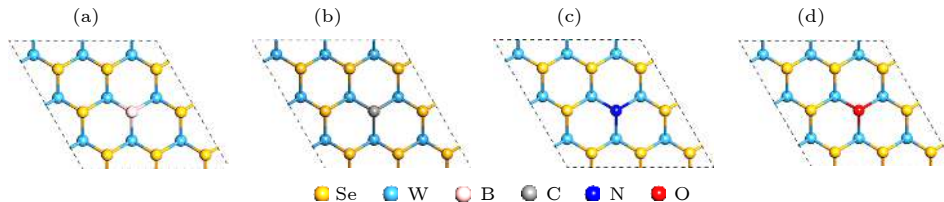


图 1 单层二硒化钨掺杂俯视图 (a) 单层二硒化钨  $3 \times 3 \times 1$  超胞掺硼俯视图; (b) 单层二硒化钨  $3 \times 3 \times 1$  超胞掺碳俯视图; (c) 单层二硒化钨  $3 \times 3 \times 1$  超胞掺氮俯视图; (d) 单层二硒化钨  $3 \times 3 \times 1$  超胞掺氧俯视图

Fig. 1. Top views of monolayer  $\text{WSe}_2$  doping: (a) Top view of single layer  $\text{WSe}_2$   $3 \times 3 \times 1$  supercell boron doped; (b) top view of single layer  $\text{WSe}_2$   $3 \times 3 \times 1$  supercell carbon doped; (c) top view of single layer  $\text{WSe}_2$   $3 \times 3 \times 1$  supercell nitrogen doped; (d) top view of single layer  $\text{WSe}_2$   $3 \times 3 \times 1$  supercell oxygen doped.



表 1 不同非金属元素掺杂 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结的晶格失配率、形成能、结合能、晶格失配能参数  
Table 1. Lattice mismatch rate, formation energy, cohesive energy, and lattice mismatch energy parameters of WSe<sub>2</sub>/graphene heterojunction doped with different nonmetallic elements.

	$a_1/\text{nm}$	$a_2/\text{nm}$	$\sigma/\%$	$E_f/\text{eV}$	$E_{\text{coh}}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	$\Delta E_{\text{mismatch}}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$
W <sub>9</sub> Se <sub>18</sub>	0.990	0.984	0.625	0	-1.791	-1.690
W <sub>9</sub> Se <sub>17</sub> O <sub>1</sub>	0.979	0.984	0.500	0.373	-3.000	-6.896
W <sub>9</sub> Se <sub>17</sub> N <sub>1</sub>	0.983	0.984	0.020	0.732	-1.992	-7.022
W <sub>9</sub> Se <sub>17</sub> C <sub>1</sub>	0.987	0.984	0.304	2.650	-1.905	-6.923
W <sub>9</sub> Se <sub>17</sub> B <sub>1</sub>	0.989	0.984	0.586	5.430	-2.662	-6.500

氮化碳在晶格失配较大的情况下会发生波状变形,从而有效地降低晶格失配对表面应力的影响.

形成能是描述结构稳定性的重要参数,在  $3 \times 3 \times 1$  周期结构的单层 WSe<sub>2</sub> 中掺 B, C, N, O 等原子时, WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 的形成能<sup>[56]</sup>可表示为:

$$E_{f(\text{B, C, N, O})} = E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) a_3 - E(\text{WSe}_2) a_1 + \mu(\text{Se}) - \mu(\text{B, C, N, O}), \quad (1)$$

其中,  $E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) a_3$  表示  $3 \times 3 \times 1$  周期结构的单层 WSe<sub>2</sub> 中掺一个 B, C, N, O 原子的总能量;  $\mu$  为化学势, 依赖于实验中原子所处的化学环境. 在这里, 选取 Se-poor 即少硒的环境和 (B, C, N, O)-rich 即富 (B, C, N, O) 的环境. Se 的化学势取 Se 单原子能量加上 WSe<sub>2</sub> 形成焓, B, C 原子化学势取单质中单个原子能量, N, O 原子化学势分别取 1/2 氮气分子、1/2 氧气分子的能量.  $E_f$  代表掺杂体系结构的稳定性,  $E_f$  的值越低表示结构越稳定. 如表 1 所示, WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 的形成能为 0.373 eV 至 5.430 eV, 结果表明当 WSe<sub>2</sub> 中掺杂非金属原子时, 结构稳定性被破坏但可以接受. 在非金属原子 B, C, N, O 掺杂 WSe<sub>2</sub> (W 原子为金属原子, Se 原子为非金属原子) 结构 Se 空位时, 随着掺杂原子半径逐渐增大, 形成能逐渐变大. 这是由于掺杂原子半径逐渐增大, 其电负性逐渐减弱 (即金属性逐渐增强), 与 W 原子形成离子化合物的能力逐渐减弱, 从而导致掺杂形成能逐渐增大 (形成能越大代表结构越不稳定), 即结合越不紧密.

界面相互作用对异质结的电子有很大影响, 因此在讨论 B, C, N, O 掺杂对异质结电子的影响之前, 首先研究了 B, C, N, O 掺杂与界面相互作用的关系. 层间相互作用影响异质结界面结构的稳定

性. 因此, 研究了 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub>/graphene 热力学稳定性, 这里用结合能<sup>[57,58]</sup>来描述. 并将其定义为

$$E_{\text{coh}} = [E(\text{hetero}) - E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) - E(\text{graphene})] / S, \quad (2)$$

其中,  $E(\text{hetero})$  为弛豫 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub>/graphene 异质结;  $E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x})$  为单层 WSe<sub>2</sub> 总能量;  $E(\text{graphene})$  为 graphene 体系的总能量;  $S$  为 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub>/graphene 异质结 1/2 表面积;  $E_{\text{coh}}$  代表层间相互作用的能量, 较低的  $E_{\text{coh}}$  表示更稳定的界面结合. 如表 1 所示, WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub>/graphene 异质结的界面结合能为 -3.000 eV/nm<sup>2</sup> 至 -1.791 eV/nm<sup>2</sup>, 这表明稳定的界面结合. 在不掺杂原子的情况下异质结的界面结合能最大, 表明掺杂非金属原子可以提高该异质结的结构稳定性, 即掺杂减少 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结的总能量, 使得界面结合更紧密.

利用晶格失配能可以进一步探究异质结的结构稳定性, 晶格失配能越小代表结构更加稳定. WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub>/graphene 的晶格失配能<sup>[59]</sup>可表示为:

$$\Delta E_{\text{mismatch}} = \{ [E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) a' + E(\text{graphene}) a'] - [E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) a_1 - E(\text{graphene}) a_2] \} / S, \quad (3)$$

其中  $E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) a'$  和  $E(\text{graphene}) a'$  分别表示晶格常数为  $a'$  时 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 和 graphene 的总能量,  $E(\text{WSe}_{2(1-x)}(\text{B, C, N, O})_{2x}) a_1$  和  $E(\text{graphene}) a_2$  表示晶格常数为  $a_1$  和  $a_2$  时 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 和 graphene 的总能量. 由 (3) 式得出,  $\Delta E_{\text{mismatch}}$  为正值表示异质结不稳定. WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub>/graphene 异质结的晶格失配能如表 1 所示, 晶格失配能为 -7.022 eV/nm<sup>2</sup> 至

-1.690 eV/nm<sup>2</sup>. 在 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结中掺杂 B, C, N, O 时, 晶格失配能都低于 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结. 进一步表明掺杂非金属原子可以提高 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结稳定性, 此结论与界面结合能得出结论一致.

根据界面结合能、晶格适配能分析了 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 和 graphene 的界面相互作用. 一方面, 两种物质相互吸引形成稳定的异质结, 使异质结构的总能量降至最低. 另一方面, 在 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 和 graphene 形成稳定界面的过程中, 由于晶格的不匹配会产生失配能. 从异质结形成的整个过程来看, 两种物质在结合前需要克服晶格不匹配. 因此推测在 WSe<sub>2(1-x)</sub>(B, C, N, O)<sub>2x</sub> 和 graphene 之间范德瓦耳斯力相互作用应该包括晶格失配能和结合能, 即  $E_{\text{vdw}} = |E_{\text{coh}}| + |\Delta E_{\text{mismatch}}|$ . 从表 1 不难得出范德瓦耳斯力能由 3.481 eV/nm<sup>2</sup> 至 9.896 eV/nm<sup>2</sup>, 接近之前报道的值<sup>[60]</sup>. 另外, 如果两种材料晶格失配率较大, 就不能形成稳定的范德瓦耳斯异质结. 本文中的计算结果没有超出这个范围.

### 3.2 能带结构

为了探究异质结层间相互作用对电子的影响, 计算了异质结的能带. 在计算 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结能带时, 选用 GGA-PBE 近似方法, 布里渊区路径设置为  $G(0\ 0\ 0)$ - $M(0\ 0.5\ 0)$ - $K(-1/3\ 2/3\ 0)$ - $G(0\ 0\ 0)$ . 为了对比分析, 图 2(a) 和 (b) 分别为单层 WSe<sub>2</sub> 和 graphene 的能带图. 从图中可以看出单层 WSe<sub>2</sub> 为直接带隙, 在高对称  $G$  点处有

1.62 eV 的带隙, 计算结果略低于 1.65 eV 左右的实验数据<sup>[43]</sup>. 这是由于 GGA-PBE 近似方法在计算能带时低估了带隙值, 但这并不影响能带结构. 因此, 在随后的计算中使用了 GGA-PBE 近似方法. 图 2(b) 显示 graphene 的价带和导带在  $M$  点 (狄拉克点) 交叉. 当外界环境改变, 如温度升高或光激励时, 价带的电子受激励跃迁到导带, 结果表明 graphene 具有金属性质, 这与先前理论研究一致<sup>[61]</sup>.

WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结能带图如图 2(c) 所示. 与单层 WSe<sub>2</sub> 和 graphene 的能带对比, 异质结中 graphene 的狄拉克点仍然保留, 但是 WSe<sub>2</sub> 由直接带隙变为间接带隙 (导带底在高对称点  $F$ , 价带顶在高对称点  $G$ ), 这是由于 WSe<sub>2</sub>/graphene 异质结构 (0.333 nm) 的层间平衡距离较小. 异质结构中单层 WSe<sub>2</sub> 的带隙由 1.62 eV 变为 1.55 eV, 这说明夹层中存在范德瓦耳斯力. 从图 2(a)—2(c) 中可以看出, 异质结中 graphene 费米能级没有相对移动, 而 WSe<sub>2</sub> 费米能级相比于单层 WSe<sub>2</sub> 费米能发生了上移. 这是由于单层 WSe<sub>2</sub> 与 graphene 费米能级存在电势差. 当 WSe<sub>2</sub> 与 graphene 接触形成肖特基时, 界面电荷将会发生转移, 处于较高位置 graphene 的电子将流向 WSe<sub>2</sub>. 因此, WSe<sub>2</sub> 表面聚集了负电荷, graphene 表面聚集了正电荷.

在设计并实现基于二维过渡金属硫化物的高效逻辑器件时, 有必要在低势垒条件下制备 n 型和 p 型场效应晶体管. 根据肖特基在金属/半导体界面的模型, n 型肖特基势垒高度 (n-SBH) 表示导带底与费米能级之间的能量差. 而 p 型肖特基势垒高度 (p-SBH) 可以由价带顶与费米能级之间的能

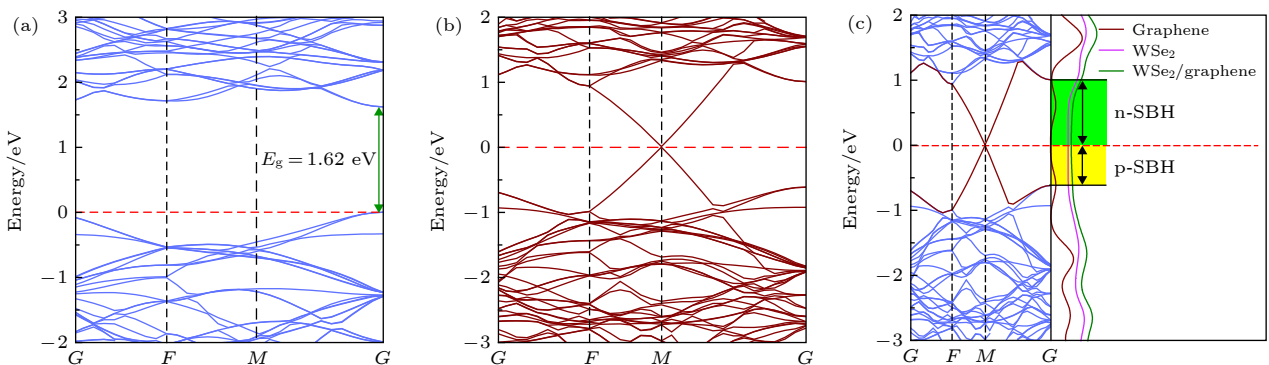


图 2 单层二硒化钨 (a)、石墨烯 (b) 及二硒化钨/石墨 (c) 能带图, n 型 (p 型) SBH 介于二硒化钨的费米能级和最小导带 (价带最大值) 之间, 费米能级归一化设置为零, 用红虚线表示

Fig. 2. Energy band structures of (a) monolayer WSe<sub>2</sub>, (b) graphene, and (c) WSe<sub>2</sub>/graphene heterostructure. The n-type (p-type) SBH are indicated between the Fermi level and the conduction band minimum (the valence band maximum) of the WSe<sub>2</sub> layer. The Fermi level is set to zero and marked by red dotted lines.

量差来定义. 因此, n-SBH 和 p-SBH 之和等于单层  $\text{WSe}_2(1-x)(\text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O})_{2x}$  的带隙, 也就是说,  $E_g(\text{WSe}_2(1-x)(\text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O})_x) = \text{n-SBH} + \text{p-SBH}$ . 从图 2(c) 中可以直观看出,  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结的 p-SBH 为 0.62 eV.

在分析  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结的电荷转移情况时, 本文计算了异质结的三维电荷密度差分, 如图 3 所示. 其中红色区域代表 graphene 价电子减少, 即正电荷聚集区; 蓝色区域代表 Se 原子表明聚集了负电荷, 即电子的增加. 当  $\text{WSe}_2$  和 graphene 形成异质结后, graphene 部分电子转移至  $\text{WSe}_2$ , 从而导致单层  $\text{WSe}_2$  表面聚集大量负电荷, 而 graphene 表面聚集大量正电荷, 进而形成一个由 graphene 指向  $\text{WSe}_2$  的内建电场. 这是由于 graphene 费米能级高于单层  $\text{WSe}_2$  费米能级, 电子从 graphene 的导带向  $\text{WSe}_2$  转移. 这个结果与能带分析一致.

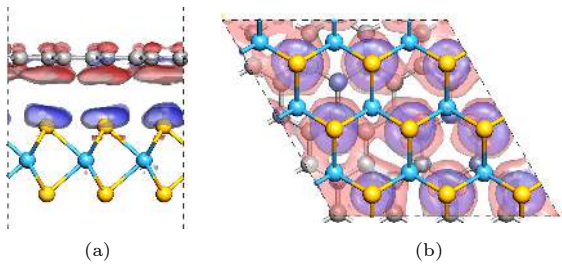


图 3  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结三维电子密度差分图 (a) 侧视图; (b) 俯视图  
Fig. 3. Three-dimensional charge density difference plots of  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  heterostructure: (a) Side view; (b) top view.

为了更好地明确  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结层间作用的机理, 对异质结的总态密度和分态密度进行了分析. 如图 4 所示, 在费米能级附近的价带顶主要由 W 5d 和 Se 4p 轨道组成, 而相对费米能级较远的导带底则是由 C 2p 和 W 5d 轨道组成. 从图 4(b) 可以看出, graphene 的轨道主要由 2p 轨道构成, 异质结中 graphene 的 Dirac 点仍然保留, 即异质结中 graphene 表现出金属性质. 从图 4(c) 中可以看出, 异质结中  $\text{WSe}_2$  的轨道主要由 Se 4p 以及 W 5d 轨道构成, 并表现出半导体性质, 能量为 2 eV 附近的导带中 W 5d 和 Se 4p 轨道出现重叠现象, 说明 W 原子与 Se 原子之间存在很强的轨道杂化, 主要以 W 5d 轨道为主, 并且有 Se 4p 轨道的贡献, 使 W 5d 轨道处于激发态的电子向 Se 4p 轨道跃迁, 使  $\text{WSe}_2$  表面聚集更多的电子.

综上, graphene 与  $\text{WSe}_2$  接触属于肖特基接触, 此时肖特基类型为 p 型, 态密度分析结果与能带分析结果一致.

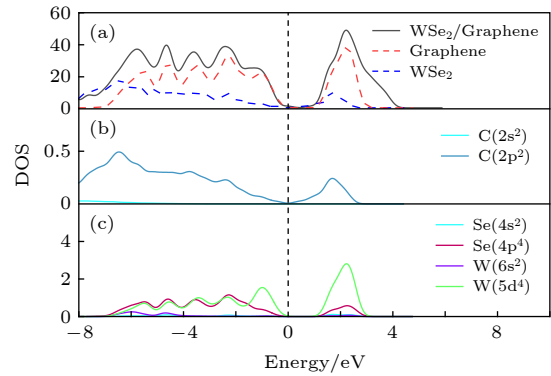


图 4  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结的总态密度及分态密度图  
Fig. 4. Calculated total density of states and the corresponding partial density of states of  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  heterostructure.

### 3.3 肖特基调控分析

异质结的肖特基调控主要指对肖特基类型的调控, 以及对肖特基势垒高度的调控. 实验和理论均表明, 通过外加电场、应力、掺杂、空位、表面修饰 [62–64] 等可以有效地控制异质结界面电荷的转移、肖特基势垒高度以及功函数. 因此, 本文通过掺杂的方法来影响  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结中的电子输运特性, 进而调控异质结的肖特基类型和势垒高度是完全可行的, 且具有重要意义. 对于单层 TMDs 材料呈现出 X-M-X 的三明治结构 (其中 X 代表非金属, M 代表金属), 考虑到其表面很容易形成空位, 特别是非金属元素空位, 因此在 TMDs 材料掺杂过程中很容易引进非金属元素掺杂, 同时非金属元素很容易在空位与金属原子形成化学键 [34], 因此本文选用 B, C, N, O 替换  $\text{WSe}_2$  中 1 个 Se 原子. 为了更好地了解非金属元素对  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  异质结界面的影响, 首先分析了非金属元素对  $\text{WSe}_2$  能带结构的影响, 如图 5 所示.

当掺杂 O 原子时,  $\text{WSe}_2$  的能带形状没有发生太大的变化. 但是在掺杂 N, C, B 原子时, 在  $\text{WSe}_2$  带隙间出现杂质能级. 当掺杂 O 原子时,  $\text{WSe}_2$  带隙由 1.62 eV 变为 1.66 eV 导带底向上移动 0.04 eV. 这说明 O 原子掺杂对  $\text{WSe}_2$  带隙的影响并不大. 当掺杂 N, B 原子时, 在  $\text{WSe}_2$  费米能级附近出现杂质能级导致带隙为零,  $\text{WSe}_2$  呈现出严重的金属化, 导致  $\text{WSe}_2$  的费米能级发生了移动. 当掺杂



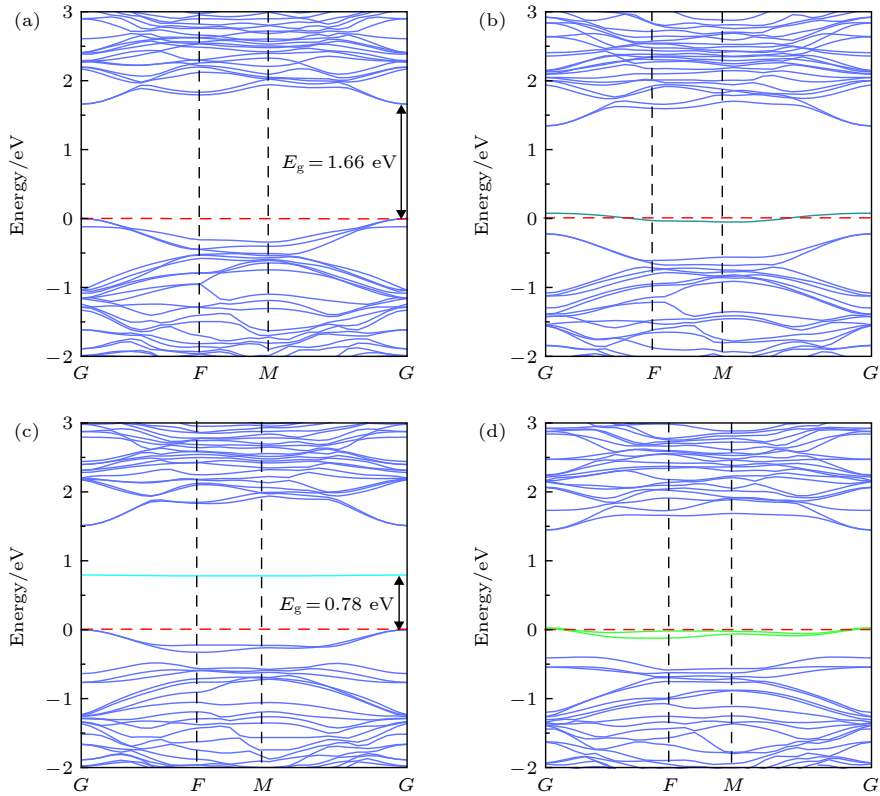

 图 5 能带图 (a)  $W_9Se_{17}O_1$ ; (b)  $W_9Se_{17}N_1$ ; (c)  $W_9Se_{17}C_1$ ; (d)  $W_9Se_{17}B_1$ 

 Fig. 5. Band structures: (a)  $W_9Se_{17}O_1$ ; (b)  $W_9Se_{17}N_1$ ; (c)  $W_9Se_{17}C_1$ ; (d)  $W_9Se_{17}B_1$ .

C 原子时, 在  $WSe_2$  导带底出现了杂质能级, 此时  $WSe_2$  的带隙为 0.78 eV. 通过 4 种非金属原子掺杂  $WSe_2$ , 不难发现掺杂对  $WSe_2$  的带隙有很大影响. 为了进一步研究掺杂对  $WSe_2/graphene$  异质结肖特基势垒类型和高度的影响, 计算了掺杂异质结体系的能带, 如图 6 所示. 从图 6(a) 中可以看出, 掺杂 O 原子可以有效调控肖特基的类型; 图 6(b), (d) 看出, 掺杂 N, B 原子可以改变  $WSe_2$  与 graphene 的接触类型; 图 6(c) 看出, 掺杂 C 原子可以降低  $WSe_2/graphene$  异质结的肖特基势垒高度.

当掺杂 O 原子时,  $WSe_2/graphene$  接触属于肖特基接触, graphene 狄拉克点在费米面上未发生移动, 这说明 graphene 导带是满带. 相比于单层  $W_9Se_{17}O_1$  能级, 不难发现异质结中的  $W_9Se_{17}O_1$  能级下移 0.77 eV, 这是由于形成异质结后 graphene 电子向  $W_9Se_{17}O_1$  表面转移, 导致异质结中的  $W_9Se_{17}O_1$  表面聚集电荷, 使得  $W_9Se_{17}O_1$  电势降低. 此时  $W_9Se_{17}O_1/graphene$  异质结中 n 型肖特基势垒高度为 0.77 eV, 即 n-SBH 为 0.77 eV, p 型的肖特基势垒高度为 0.79 eV, 即 p-SBH 为

0.79 eV, 掺杂 O 原子使异质结类型由 p 型转化为 n 型, 且有效地降低了肖特基势垒的高度; 当掺杂 N, B 原子时,  $WSe_2$  与 graphene 结合属于欧姆接触, 这是由于  $W_9Se_{17}N_1$ ,  $W_9Se_{17}B_1$  表现出金属性质. 从图 6 中可以看出,  $W_9Se_{17}N_1$ ,  $W_9Se_{17}B_1$  与 graphene 结合时, graphene 的能级上移, 其狄拉克点位于费米能级的上方, 导带中存在未填充能级. 并且, N, B 掺杂之后的杂质能级穿过费米能级. 因此, graphene 与  $W_9Se_{17}N_1$ ,  $W_9Se_{17}B_1$  两者间不存在电势差, 导致异质结呈现欧姆接触. 当  $W_9Se_{17}C_1$  与 graphene 接触时, graphene 的狄拉克点在费米面上. 此时,  $W_9Se_{17}C_1$  的杂质能级与异质结的费米能级之间的电势差为 0.14 eV, 即 n-SBH 为 0.14 eV, 而 p-SBH 为 0.59 eV. 因此, 异质结类型为 n 型肖特基结. 综上, 当掺杂原子为 O, C 时,  $WSe_2$  仍然保留半导体性质, 在与 graphene 形成异质结后由于  $WSe_2$  的能带下移, 使得  $WSe_2$  由 p 型转化为 n 型; 当掺杂 N, B 原子时,  $WSe_2$  由半导体转变为金属, 与 graphene 形成欧姆接触. 因此, 通过对  $WSe_2$  掺杂 O, N, C, B 可实现  $WSe_2/graphene$  肖特基类型和势垒高度的调控.

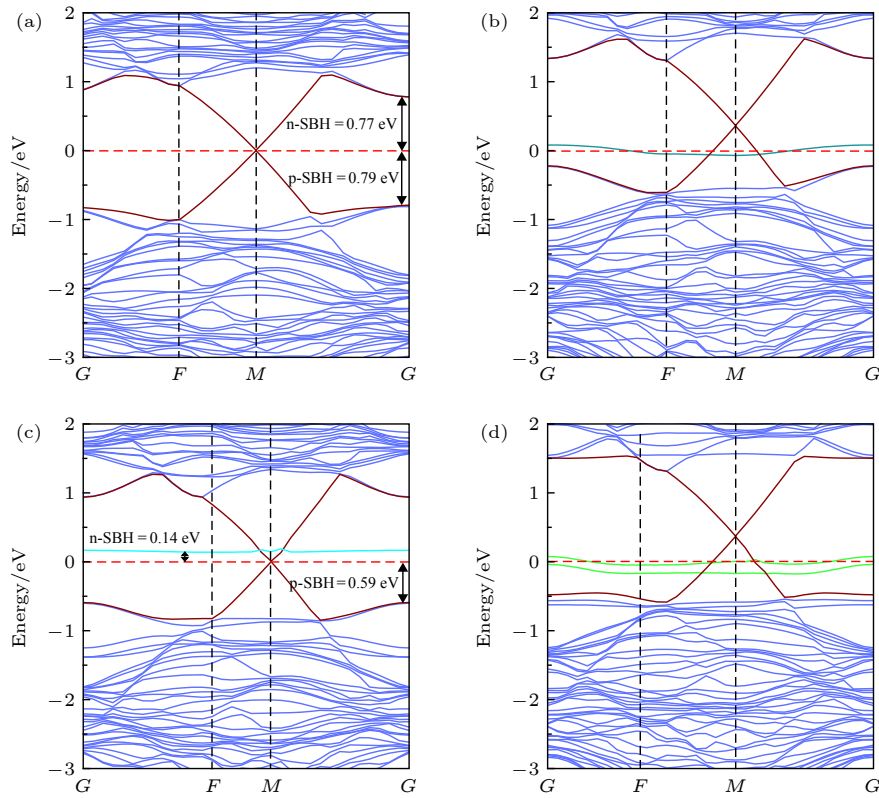


图 6 能带图 (a)  $W_9Se_{17}O_1/graphene$ ; (b)  $W_9Se_{17}N_1/graphene$ ; (c)  $W_9Se_{17}C_1/graphene$ ; (d)  $W_9Se_{17}B_1/graphene$   
 Fig. 6. Band structures: (a)  $W_9Se_{17}O_1/graphene$ ; (b)  $W_9Se_{17}N_1/graphene$ ; (c)  $W_9Se_{17}C_1/graphene$ ; (d)  $W_9Se_{17}B_1/graphene$ .

## 4 结论

采用基于第一性原理的平面波超软赝势方法, 研究了掺杂 O, N, C, B 等非金属原子对  $WSe_2/graphene$  异质结物理特性的影响及调控机制, 并得到以下结果: 1) 对异质界面结合能计算的结果分析表明,  $WSe_2$  与  $graphene$  之间的结合以范德瓦耳斯力为主要作用力; 2) 能带计算分析表明,  $WSe_2$  与  $graphene$  的耦合使得  $WSe_2/graphene$  由耦合前的直接带隙变为耦合后的间接带隙, 且带隙由 1.62 eV 变为 1.55 eV, 三维电子密度差分图进一步表明在界面内形成了由  $graphene$  指向  $WSe_2$  的内建电场; 3) 当 O 原子掺杂  $WSe_2$  与  $WSe_2$  接触形成异质结时, 发现异质结由 p 型转变为 n 型, 且肖特基势垒高度低, 而当 C 原子掺杂  $WSe_2$  时, 在  $WSe_2$  导带底附近出现杂质能级, 有效地控制了  $WSe_2$  带隙宽度, 其与  $graphene$  结合形成较低的肖特基势垒; 4) 当 B, N 原子掺杂  $WSe_2$  时,  $WSe_2$  表现出金属性质, 与  $graphene$  结合形成异质结时, 异质结表现为欧姆接触。

## 参考文献

- [1] Gustafsson M V, Yankowitz M, Forsythe C, Rhodes D, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Zhu X, Dean C R 2018 *Nat. Mater.* **17** 411
- [2] Rigosi A F, Hill H M, Li Y, Chernikov A, Heinz T F 2015 *Nano Lett.* **15** 5033
- [3] Tang Q, Liu C, Zhang B, Jie W 2018 *J. Solid State Chem.* **262** 53
- [4] Ni J, Quintana M, Song S 2020 *Physica E* **116** 113768
- [5] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [6] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [7] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [8] Cao M, Wang X, Cao W, Fang X, Wen B, Yuan J 2018 *Small* **14** 1800987
- [9] Cao M S, Song W L, Hou Z L, Wen B, Yuan J 2010 *Carbon* **48** 788
- [10] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [11] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [12] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351
- [13] Wen B, Cao M, Lu M, Cao W, Shi H, Liu J, Wang X, Jin H, Fang X, Wang W, Yuan J 2014 *Adv. Mater.* **26** 3484
- [14] Han S J, Garcia A V, Oida S, Jenkins K A, Haensch W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3086



- [15] Wessely P J, Wessely F, Birinci E, Beckmann K, Riedinger B, Schwalke U 2012 *Physica E* **44** 1132
- [16] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G 2009 *Nano Lett.* **9** 1752
- [17] Chhowalla M, Liu Z, Zhang H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2584
- [18] Zou X, Liao L 2016 *Sci. Sin. Phys.* **46** 107310
- [19] Zhu Z, Zhu D, Qiu J, Yi M, Zhang J, Wen J 2017 *J. Synth. Cryst.* **46** 1175
- [20] Kumar A, Ahluwalia P K 2012 *EPJ. B* **85** 1434
- [21] Terrones H, López Urías F, Terrones M 2013 *Sci. Rep.* **3** 2045
- [22] Guo X, Guo P, Wang C, Chen Y, Guo L 2020 *Chem. Eng. J.* **383** 123183
- [23] He H K, Yang R, Huang H M, Yang F F, Wu Y Z, Shaibo J, Guo X 2020 *Nanoscale* **12** 380
- [24] Jeong T Y, Lee S Y, Jung S, Yee K J 2020 *Curr. Appl. Phys.* **20** 272
- [25] Desai S B, Seol G, Kang J S, Fang H, Battaglia C, Kapadia R, Ager J W, Guo J, Javey A 2014 *Nano Lett.* **14** 4592
- [26] Zhao W, Ghoramevis Z, Chu L, Toh M, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *ACS Nano.* **7** 791
- [27] Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A 2012 *Nano Lett.* **12** 3788
- [28] Zhou H, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Huang X, Liu Y, Weiss N O, Lin Z, Huang Y, Duan X 2015 *Nano Lett.* **15** 709
- [29] Wang D, Zou J, Tang L M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 037102 (in Chinese) [王丹, 邹娟, 唐黎明 2019 物理学报 **68** 037102]
- [30] Farkous M, Bikerouin M, Thuan D V, Benhouria Y, El-Yadri M, Feddi E, Erguig H, Dujardin F, Nguyen C V, Hieu N V, Bui H D, Hieu N N, Phuc H V 2020 *Physica E* **116** 1386
- [31] Roy K, Padmanabhan M, Goswami S, Sai T P, Ramalingam G, Raghavan S, Ghosh A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 826
- [32] Wang Z, Li Q, Chen Y, Cui B, Li Y, Besenbacher F, Dong M 2018 *NPG Asia Mater.* **10** 703
- [33] Xu H, Wu J, Feng Q, Mao N, Wang C, Zhang J 2014 *Small* **10** 2300
- [34] Qiu B, Zhao X W, Hu G C, Yue W W, Yuan X B, Ren J F 2020 *Physica E* **116** 113729
- [35] Hu J, Duan W, He H, Lv H, Huang C, Ma X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7798
- [36] Nam J H, Jang M J, Jang H Y, Park W, Wang X, Choi S M, Cho B 2020 *J. Energ. Chem.* **47** 107
- [37] Liu W, Kang J, Sarkar D, Khatami Y, Jena D, Banerjee K 2013 *Nano Lett.* **13** 1983
- [38] Zhang W, Chiu M H, Chen C H, Chen W, Li L J, Wee A T 2014 *ACS Nano.* **8** 8653
- [39] Tosun M, Chuang S, Fang H, Sachid A B, Hettick M, Lin Y, Zeng Y, Javey A 2014 *ACS Nano.* **8** 4948
- [40] Lee I, Rathi S, Li L, Lim D, Khan M A, Kannan E S, Kim G H 2015 *Nanotechnology* **26** 455203
- [41] Tan M, Zhang L, Liang W Z 2019 *Acta Phys. Chim. Sin.* **35** 385 (in Chinese) [谭森, 张磊, 梁万珍 2019 物理化学学报 **35** 385]
- [42] Chuang H J, Tan X, Ghimire N J, Perera M M, Chamlagain B, Cheng M M, Yan J, Mandrus D, Tomanek D, Zhou Z 2014 *Nano Lett.* **14** 3594
- [43] Tang H L, Chiu M H, Tseng C C, Yang S H, Hou K J, Wei S Y, Huang J K, Lin Y F, Lien C H, Li L J 2017 *ACS Nano.* **11** 12817
- [44] Yue Y, Feng Y, Chen J, Zhang D, Feng W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5887
- [45] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [46] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [47] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [48] 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
- [49] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [50] Farmani H, Farmani A, Biglari Z 2020 *Physica E* **116** 113730
- [51] Ortmann F, Bechstedt F, Schmidt W G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 1550
- [52] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [53] Chadi D J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1746
- [54] Rahm M, Hoffmann R, Ashcroft N W 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 14625
- [55] Xie Y Z, Liu Y, Zhao Y D, Tsang Y H, Lau S P, Huang H T, Chai Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 9142
- [56] Yao L H, Cao M S, Yang H J, Liu X J, Fang X Y, Yuan J 2014 *Comp. Mater. Sci.* **85** 179
- [57] Guo L J, Hu J S, Ma X G, Xiang J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 097101 (in Chinese) [郭丽娟, 胡吉松, 马新国, 项炬 2019 物理学报 **68** 097101]
- [58] Cao M S, Wang X X, Zhang M, Shu J C, Cao W Q, Yang H J, Fang X Y, Yuan J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807398
- [59] Wei Y, Ma X G, Zhu L, He H, Huang C Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 087101 (in Chinese) [危阳, 马新国, 祝林, 贺华, 黄楚云 2017 物理学报 **66** 087101]
- [60] Bjorkman T, Gulans A, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 235502
- [61] Du A, Sanvito S, Li Z, Wang D, Jiao Y, Liao T, Sun Q, Ng Y H, Zhu Z, Amal R, Smith S C 2012 *J. Amer. Chem. Soc.* **134** 4393
- [62] Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615
- [63] Cao M S, Shu J C, Wang X X, Wang X, Zhang M, Yang H J, Fang X Y, Yuan J 2019 *Ann. Der Phys.* **531** 1800390
- [64] Zhang Y, Li H, Wang L, Wang H, Xie X, Zhang S L, Liu R, Qiu Z J 2015 *Sci. Rep.* **5** 7938

# Theoretical study on Schottky regulation of WSe<sub>2</sub>/graphene heterostructure doped with nonmetallic elements\*

Ma Hao-Hao<sup>‡</sup> Zhang Xian-Bin<sup>†</sup> Wei Xu-Yan Cao Jia-Meng

(School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 12 January 2020; revised manuscript received 23 March 2020)

## Abstract

In order to effectively control the type and height of Schottky barrier, it is crucial to appropriately select the material and method of controlling the type and height of the Schottky barrier effectively. Two-dimensional materials exhibit massive potential in research and development due to their unique electrical, optical, thermal and mechanical properties. Graphene is a two-dimensional material found earliest, which has many excellent properties, such as high carrier mobility and large surface area. However, single-layered graphene has a zero band gap, which limits its response in electronic devices. Unlike the graphene, the transition metal sulfides have various band structures and chemical compositions, which greatly compensate for the defect of zero gap in graphene. From among many two-dimensional transition metal sulfides, we choose WSe<sub>2</sub>. The reason is that the single-layered WSe<sub>2</sub> possesses the photoelectric excellent performance, band gap that can meet the majority of requirements in electronic and photoelectric devices, and transport properties that can be adjusted to p-type or bipolar which is first found in semiconductor materials. And compared with metal, the graphene at room temperature has superior properties such as high electron mobility, resistivity of 10<sup>-6</sup> Ω·m lower than copper and silver, coefficient of thermal conductivity 5300 W/(m·K) large than 10 times that of copper, aluminum and other metal, and hardness exceeding the diamond, fracture strength up to 100 times more than that of iron and steel. The Two-dimensional semiconductors along with semimetallic graphene are seen as the basic building blocks for a new generation of nanoelectronic devices, in this sense, the artificially designed transition metal sulfide heterostructure is a promising option for ultrathin photodetectors. At present, most researchers focus on the control of the type and height of Schottky via heterojunction doped metallic element. However, there are few Schottky that are doped by nonmetallic element. Therefore, our work provides the interaction between WSe<sub>2</sub> and graphene, which are described by the first principles effectively. The results show that there is the van der Waals interaction between the interface of WSe<sub>2</sub> and that of graphene, and thus forming a stable structure. Through the analysis of energy band, it is found that the semiconductor properties of WSe<sub>2</sub> are changed by the coupling between WSe<sub>2</sub> and graphene, making the WSe<sub>2</sub> transform from direct band gap into indirect band gap semiconductor. Furthermore, the total density of states and corresponding partial density of states of WSe<sub>2</sub>/graphene heterostructure are investigated, and the results show that the valence band is composed of hybrid orbitals of W 5d and Se 4p, whereas the conduction band is comprised of W 5d and C 2p orbitals, the orbital hybridization between W 5d and Se 4p will cause the photo generated electrons to transfer easily from the internal W atoms to the external Se atoms, thereby forming a build-in internal electric field from graphene to WSe<sub>2</sub>. Finally, for ascertaining the effect of doping WSe<sub>2</sub> with nonmetallic elements, the WSe<sub>2</sub>/graphene Schottky is investigated by using the plane-wave ultrasoft pseudo potentials in detail. Besides, the lattice mismatch rate and lattice mismatch can prove the rationality of doping WSe<sub>2</sub> by non-metallic

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 601771053, 60971015) and the Shaanxi Province Innovation Capacity Support Plan of China (Grant No. 2018PT-27).

† Corresponding author. E-mail: [zhangxianbin@xaut.edu.cn](mailto:zhangxianbin@xaut.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [mahaohao@stu.xaut.edu.cn](mailto:mahaohao@stu.xaut.edu.cn)

element. The stability of the combination between the doped  $\text{WSe}_2$  and graphene is demonstrated by the interface binding energy. The influence of nonmetallic atoms on  $\text{WSe}_2$  is analyzed before investigating the heterojunction of the doped  $\text{WSe}_2$  and graphene. The results show that the band gap of  $\text{WSe}_2$  doped by O atoms changes from 1.62 to 1.66 eV and the leading band moves upward by 0.04 eV. This indicates that O atom doping has little effect on the band gap of  $\text{WSe}_2$ . When  $\text{WSe}_2$  is doped with N and B atoms, the impurity energy level appears near the Fermi level of  $\text{WSe}_2$ , which results in the band gap being zero, and then it presents severe metallization. This is due to the Fermi level of  $\text{WSe}_2$  shifting. When the C atom is doped, the impurity level appears at the bottom of the guide band of  $\text{WSe}_2$ , and the band gap is 0.78 eV. Furthermore, we analyze the effect of doping on heterojunction. In the  $\text{W}_9\text{Se}_{17}\text{O}_1$ /graphene heterojunction, the Schottky barrier height of n-type and p-type are 0.77 eV and 0.79 eV respectively. It shows that the heterojunction type transforms from p-type into n-type, whose Schottky barrier height is reduced effectively. Due to the  $\text{W}_9\text{Se}_{17}\text{N}_1$  as well as  $\text{W}_9\text{Se}_{17}\text{B}_1$  with metallic properties combining with graphene, the Fermi energy level of graphene is shifted, its Dirac point is located above the Fermi energy level and its conduction band has a filling energy level. When doped with N and B atoms,  $\text{WSe}_2$ /graphene belongs to the type of ohmic contact. When  $\text{W}_9\text{Se}_{17}\text{C}_1$  contacts the graphene, the graphene Dirac point is on the Fermi surface, and the Fermi energy level of  $\text{W}_9\text{Se}_{17}\text{C}_1$  is shifted by 0.59 eV. And then, the height of Schottky barrier of type-n for the heterojunction is 0.14 eV, the height of type-p is 0.59 eV and overall type of heterojunction is type-n. Therefore, by doping  $\text{WSe}_2$  with O, N, C and B, the  $\text{WSe}_2$ /graphene Schottky type and barrier height can be adjusted. These will provide guidance for designing and manufacturing the 2D FET.

**Keywords:** heterostructure,  $\text{WSe}_2$ , band modulation, first-principles

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 79.60.Jv

**DOI:** [10.7498/aps.69.20200080](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200080)