

# 电场对 graphene/InSe 范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控\*

张芳<sup>1)</sup> 贾利群<sup>1)</sup> 孙现亭<sup>1)</sup> 戴宪起<sup>2)</sup> 黄奇祥<sup>3)</sup> 李伟<sup>3)†</sup>

1) (平顶山学院电气与机械工程学院, 平顶山 467000)

2) (河南师范大学物理学院, 新乡 453007)

3) (河南城建学院数理学院, 平顶山 467036)

(2019年12月29日收到; 2020年4月25日收到修改稿)

半导体与金属接触是制作纳电子和光电子器件时非常重要的问题, 接触类型对器件的功能实现和性能影响很大. 为了制备高性能多功能化器件, 就必须对界面处的势垒高度和接触类型进行调控. 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了外电场作用下 graphene/InSe 范德瓦耳斯异质结的电子结构. 计算结果表明异质结中的 graphene 和 InSe 保留了各自的本征电子性质, 在界面处形成了欧姆接触. 外电场可以有效调控 graphene/InSe 异质结中的肖特基势垒, 不但可以调控肖特基势垒的高度, 而且可以调控界面接触类型. 外电场还可以有效调控 graphene 和 InSe 界面电荷转移的数量和方向.

**关键词:** 肖特基势垒, 电场, graphene/InSe 范德瓦耳斯异质结

**PACS:** 73.63.Rt

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191987

## 1 引言

自从石墨烯 2004 年被发现以来, 由于其独特的力学、电子、光学和输运性质以及在下一代高性能纳电子和光电子器件中的潜在应用引起了科学界的极大兴趣<sup>[1-4]</sup>. 然而石墨烯为半金属, 带隙宽度为零, 这限制了其在逻辑电路领域的应用<sup>[5]</sup>. 为了拓展石墨烯的应用范围, 必须改变石墨烯的半金属性质, 使得其带隙不再为零. 为此, 人们采取了多种方法来调控石墨烯的带隙, 比如表面吸附<sup>[6]</sup>、尺寸效应<sup>[7]</sup>和构建范德瓦耳斯异质结<sup>[8-10]</sup>.

在这些调控石墨烯带隙的方法中, 利用不同的二维材料构建范德瓦耳斯异质结这一方法受到了人们的广泛关注. 尤其是石墨烯基范德瓦耳斯异质

结, 如 graphene/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[11-13]</sup>, graphene/BN<sup>[14-17]</sup>和 graphene/MoS<sub>2</sub><sup>[18-21]</sup>等更是成为近期的研究热点. 这些基于不同二维材料构建的范德瓦耳斯异质结表现出许多单个材料所不具有的新奇特性. 由于二维材料表面没有悬挂键以及异质结中微弱的范德瓦耳斯作用, 二维材料在形成异质结后依然保持了其本征性质. 石墨烯与二维半导体接触构成范德瓦耳斯异质结时, 在异质结的界面会形成肖特基接触或欧姆接触. 如果接触处电压和电流的关系为非线性, 接触电阻和势垒比较大, 表现出类似于 p-n 结的电压-电流关系, 则被称为肖特基接触. 如果接触处电压和电流的关系为线性, 接触电阻和势垒都很小, 则被称为欧姆接触. 由肖特基-莫特模型<sup>[22]</sup>可知, n 型肖特基势垒 ( $\Phi_{Bn}$ ) 为二维半导体的导带底 ( $E_C$ ) 与异质结费米能级 ( $E_F$ ) 的差值, 即  $\Phi_{Bn} = E_C - E_F$ ;

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61674053, U1704136) 和河南省重点研发与推广专项 (批准号: 182102210222) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liwei19801210@126.com

p 型肖特基势垒 ( $\Phi_{Bp}$ ) 为  $E_F$  与二维半导体的价带顶 ( $E_V$ ) 的差值, 即  $\Phi_{Bp} = E_F - E_V$ ; 并且两种肖特基势垒之和近似等于二维半导体的带隙宽度. 若  $\Phi_{Bn} < \Phi_{Bp}$ , 即费米能级离导带底比价带顶近时, 异质结的界面为 n 型肖特基接触; 当  $\Phi_{Bn}$  减小至 0 或进一步变为负值时, 则 n 型肖特基接触转变为 n 型欧姆接触. 若  $\Phi_{Bp} < \Phi_{Bn}$ , 即费米能级离价带顶比导带底近时, 异质结的界面为 p 型肖特基接触; 当  $\Phi_{Bp}$  减小至 0 或进一步变为负值时, 则 p 型肖特基接触转变为 p 型欧姆接触. 范德瓦耳斯异质结界面的接触类型对石墨烯基纳电子和光电子器件的性能有重要影响, 因此深入理解界面的接触类型对石墨烯基范德瓦耳斯异质结的应用至关重要.

最近, 一种新型的二维金属硫化物材料 —— InSe<sup>[23-25]</sup> 引起了人们的极大兴趣. InSe 的体材料是带隙宽度为 1.26 eV 的半导体, 随着层数的减少其带隙宽度也随之减小, 并且由体材料时的直接带隙半导体转变为单层时的间接带隙半导体, 二维 InSe 的表面为化学惰性表面, 在室温下可稳定存在<sup>[26-28]</sup>. 研究表明, 在室温下二维 InSe 表现出高载流子迁移率 ( $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), InSe 基场效应管的电流开关比高达  $10^8$ <sup>[29,30]</sup>. Lei 等<sup>[27]</sup> 研究报道了基于二维 InSe 制成的薄膜光电探测器显示出光响应率高 (34.7 mA/V), 光谱范围宽 (从紫外到近红外), 响应速度快的特点. 为了拓展二维 InSe 的应用范围, 人们将二维 InSe 与其他二维材料进行堆垛以构建范德瓦耳斯异质结. BP/InSe 范德瓦耳斯异质结中的杂质能级能够被外加电场有效调控<sup>[31]</sup>, 而 p-GaSe/n-InSe 异质结的整流比可达到  $10^5$ <sup>[32]</sup>. 上面的研究结果表明, 二维 InSe 是制造纳电子和光电子器件的理想材料, graphene/InSe 异质结在实验上已经成功制备出来<sup>[33]</sup>, 然而迄今为止还没有发现理论上关于 graphene/InSe 异质结电子性质和肖特基接触的研究报道. 因此, 有必要从理论上对 graphene/InSe 异质结的电子性质和肖特基势垒进行深入研究, 揭示 graphene/InSe 异质结的内在物理机理, 以达到优化器件性能的目的. 为此, 本文通过第一性原理计算系统研究了 graphene/InSe 异质结的电子性质和肖特基势垒, 并在此基础上探讨了外加电场对 graphene/InSe 异质结的电子性质和肖特基势垒的调控.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包<sup>[34]</sup> 进行晶体结构优化和电子结构计算. 采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[35]</sup> 来描述电子交换以及关联作用. 计算过程中, 离子实和价电子之间的相互作用通过投影缀加平面波 (projector-augmented wave) 方法<sup>[36]</sup> 进行描述. 用于电子波函数的平面波扩展的能量截断值设置为 500 eV. 能量收敛标准为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ , 力的收敛判据为每个原子上的 Hellmann-Feynman 力小于  $0.01 \text{ eV/\AA}$ . 布里渊区取样采用 Monkhorst-Pack 方法产生的  $9 \times 9 \times 1$   $k$  点网格处理几何优化, 而静态计算则采用较为密集的  $15 \times 15 \times 1$   $k$  点网格. 为了避免  $z$  方向相邻两个薄层的相互影响, 选取了超过 20 Å 的真空层来消除影响. 计算时采用 DFT-D3 方法<sup>[37]</sup>, 考虑了层间的范德瓦耳斯作用. 本文所采用的计算方法已经成功地揭示了

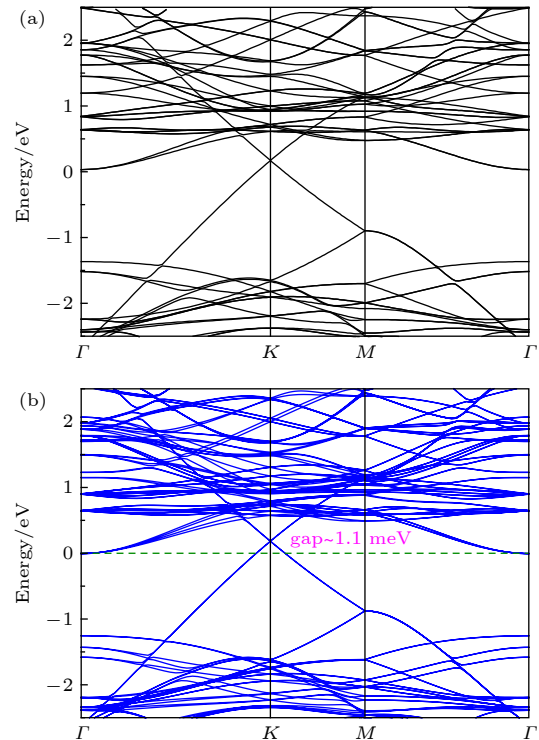


图 1 (a) 本文计算得到的 graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结的能带结构图; (b) 文献 [38] 计算得到的 graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结的能带结构图

Fig. 1. (a) Band structure of the graphene/MoS<sub>2</sub> heterostructure calculated by this paper; (b) the band structure of the graphene/MoS<sub>2</sub> heterostructure calculated by Ref. [38].

graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结<sup>[38]</sup>的电子、弹性和振动性质,采用该方法计算了 graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结的能带结构,并与文献<sup>[38]</sup>中 graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结的能带结构进行了对比,图 1 给出了本文以及文献<sup>[38]</sup>计算的能带结构.由图 1 可以看出我们计算的能带结构与文献<sup>[38]</sup>相符,这就表明该方法及其边界条件的设置是合理的,可以用来解决目前的问题.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Graphene/InSe 异质结的几何结构

为了更好地构建 graphene/InSe 异质结,首先计算了 graphene 和 InSe 单层的结构参数,graphene 和 InSe 两者都为六角晶格结构,优化后的 graphene 和 InSe 的晶格常数分别为 2.46 Å 和 4.09 Å,与以前的研究结果相符合<sup>[39,40]</sup>.为了使异质结的晶格失配最小,采用  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$  的 graphene 晶胞和  $1 \times 1 \times 1$  的 InSe 晶胞构建异质结,二者的失配度为 4.2%.图 2 为 graphene/InSe 异质结优化后的顶视图和侧视图.计算结果表明优化后 graphene/InSe 异质结中 graphene 和 InSe 单层的层间距为 3.51 Å,此间距远大于 C 原子和 Se 原子的共价半径之和,与 graphene/MoS<sub>2</sub><sup>[18]</sup>, graphene/WSe<sub>2</sub><sup>[41]</sup> 等范德瓦耳斯异质结的层间距接近,这就表明 graphene 与 InSe 之间为微弱的范德瓦耳斯作用.为了表征 graphene/InSe 异质结的稳定性,计算了异质结的束缚能,表达式为  $E_b = (E_{\text{hetero}} - E_{\text{graphene}} - E_{\text{InSe}})/N$ ,其中  $E_{\text{hetero}}$ ,  $E_{\text{graphene}}$  和  $E_{\text{InSe}}$  分别为 graphene/InSe 异质结、graphene 和单层 InSe 的总能量,  $N = 6$  为异质结超原胞中包含的

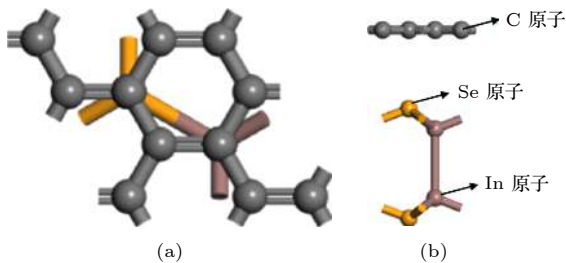


图 2 (a) Graphene/InSe 异质结的顶视图; (b) graphene/InSe 异质结的侧视图; 灰色、橙色和棕色小球分别表示碳原子、硒原子和铟原子

Fig. 2. Top view (a) and side view (b) of the graphene/InSe heterostructures. The gray, orange and brown balls are for C, Se and In atoms, respectively.

C 原子数. 计算结果表明, graphene/InSe 异质结的束缚能为 -106.4 meV, 束缚能为负意味着异质结可稳定存在, 束缚能的大小与 graphene/MoS<sub>2</sub><sup>[18]</sup>, graphene/WSe<sub>2</sub><sup>[41]</sup> 等范德瓦耳斯异质结的束缚能比较接近, 再次验证了异质结中 graphene 和 InSe 之间为微弱的范德瓦耳斯作用.

#### 3.2 Graphene/InSe 异质结的电子结构

为了系统研究 graphene/InSe 异质结的电子性质,图 3 给出了 graphene/InSe 异质结的投影能带结构图、graphene 的能带结构图和单层 InSe 的能带结构图.由图 3(b) 可以看出, graphene 为零带隙, 费米能级恰好穿过高对称的狄拉克点.与通常 graphene 的狄拉克点位于  $K$  点不同,图 3(b) 中的狄拉克点是位于  $\Gamma$  点的,对于  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$  的 graphene 晶胞,晶胞的扩大将导致能带发生折叠,这使得  $K$  点与  $\Gamma$  点重合,从而导致 graphene 的狄拉克点位于  $\Gamma$  点.从图 3(c) 可以看出,单层的 InSe 为间接带隙半导体,导带底位于  $\Gamma$  点,价带顶则位于  $K$  点与  $\Gamma$  点之间,带隙宽度为 1.55 eV.将 graphene/InSe 异质结的能带结构与 graphene 和单层 InSe 的能带结构进行比较后发现, graphene/InSe 异质结的能带基本上就是组成异质结的 graphene 和单层 InSe 能带的简单迭加,组成异质结的 graphene 和单层 InSe 很大程度上保留了各自独立的电子结构,两者的能带形状几乎没有发生改变. Graphene 依旧表现出半金属特性而单层 InSe 则仍为间接带隙.这进一步印证了异质结中 graphene 和 InSe 之间为微弱的范德瓦耳斯作用.组成异质结前, graphene 的狄拉克点位于费米能级处,形成异质结后,费米能级移动到狄拉克点的下方,这使得 graphene 层变为 p 型掺杂,费米能级相对狄拉克点下移表明在形成 graphene/InSe 异质结的过程中 graphene 层失去了电子.图 3(c) 显示单层 InSe 为 p 型半导体,形成异质结后由图 3(a) 可以看出费米能级穿过了单层 InSe 的导带,费米能级位于单层 InSe 导带底的上方,电子由 graphene 层转移到了 InSe 层,并最终在异质结中形成了内建电场,方向由 graphene 指向 InSe. Graphene/InSe 是典型的金属-半导体异质结,从半导体器件应用的观点来看, graphene 可作为金属电极而单层 InSe 则作为沟道材料,由肖特基-莫特模型<sup>[22]</sup>可知, n 型肖特基势垒  $\Phi_{Bn} = E_C - E_F$ ,

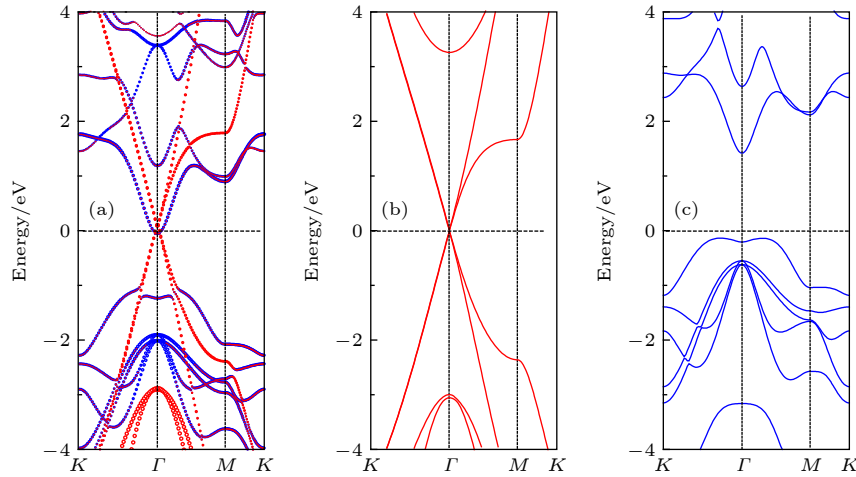


图 3 (a) Graphene/InSe 异质结的投影能带结构图, 红色线条表示 graphene 的能带, 蓝色线条表示 InSe 的能带; (b) graphene 的能带结构图; (c) 单层 InSe 的能带结构图; 费米能级设为零点  
 Fig. 3. (a) Projected band structure of the graphene/InSe heterostructure, where the red and blue lines represent for the energy band of graphene and InSe, respectively; (b) the band structure of graphene; (c) the band structure of monolayer InSe. The Fermi level is set to zero.

$E_C$  为单层 InSe 的导带底,  $E_F$  为 graphene/InSe 异质结的费米能级, 由图 3(a) 得出  $\Phi_{Bn} = -0.05$  eV,  $\Phi_{Bn} < 0$  意味着在 graphene 和 InSe 界面形成了 n 型欧姆接触.

由上面的讨论可知, graphene 和 InSe 在形成异质结的过程中伴随着电荷转移, 为了深入理解 graphene 层和 InSe 层间的电荷转移机理, 计算了 graphene/InSe 异质结沿  $z$  方向的平面平均差分电荷密度. 平面平均差分电荷密度由下式给出:

$$\Delta\rho(z) = \int \rho_{\text{graphene/InSe}}(x, y, z) dx dy - \int \rho_{\text{graphene}}(x, y, z) dx dy - \int \rho_{\text{InSe}}(x, y, z) dx dy,$$

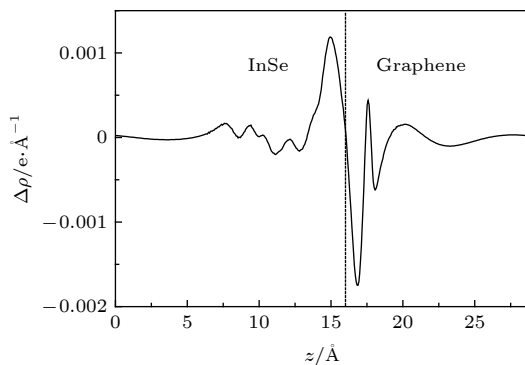


图 4 Graphene/InSe 异质结的平面平均差分电荷密度图, 图中的竖直黑色虚线表示 graphene 层和 InSe 层的分界线  
 Fig. 4. Plane-averaged charge density difference of the graphene/InSe heterostructure. The black vertical dashed line denotes the intermediate position of graphene and InSe.

$\rho_{\text{graphene/InSe}}(x, y, z)$ ,  $\rho_{\text{graphene}}(x, y, z)$  和  $\rho_{\text{InSe}}(x, y, z)$  分别表示 graphene/InSe 异质结、graphene 和单层 InSe 在  $(x, y, z)$  点的电荷密度. 因此图 4 中的正值表示电荷增加, 负值表示电荷减少. 由图 4 可以看出, graphene 和 InSe 形成异质结后 graphene 层的电子减少, InSe 层的电子增加, 这就表明电子是由 graphene 层转移到了 InSe 层, 而空穴则由 InSe 层转移到了 graphene 层. 电荷在 graphene/InSe 异质结的界面进行了重新分布, 电荷的重新分布导致了界面附近电子-空穴对和内建电场的产生.

### 3.3 外加电场对 graphene/InSe 异质结电子结构的调控

Graphene/InSe 异质结在纳电子器件如场效应管领域有潜在的应用, 当基于 graphene/InSe 异质结的场效应管工作时, graphene/InSe 就处于外加电场中, 外加电场对 graphene/InSe 异质结电子性质的影响至关重要. 因此本文研究了外加电场对 graphene/InSe 异质结电子结构的调控, 外加电场的正方向由 graphene 指向 InSe, 与内建电场的方向相同. 图 5 给出了施加不同外电场时 graphene/InSe 异质结的投影能带图. 对 graphene/InSe 异质结施加负方向的外电场时, 电子由 graphene 转移到了 InSe, InSe 的导带底依然位于费米能级下方, 并相对于费米能级持续下降, n 型肖特基势垒  $\Phi_{Bn}$  始终小于 0, 因此施加负方向的外电场时 graphene

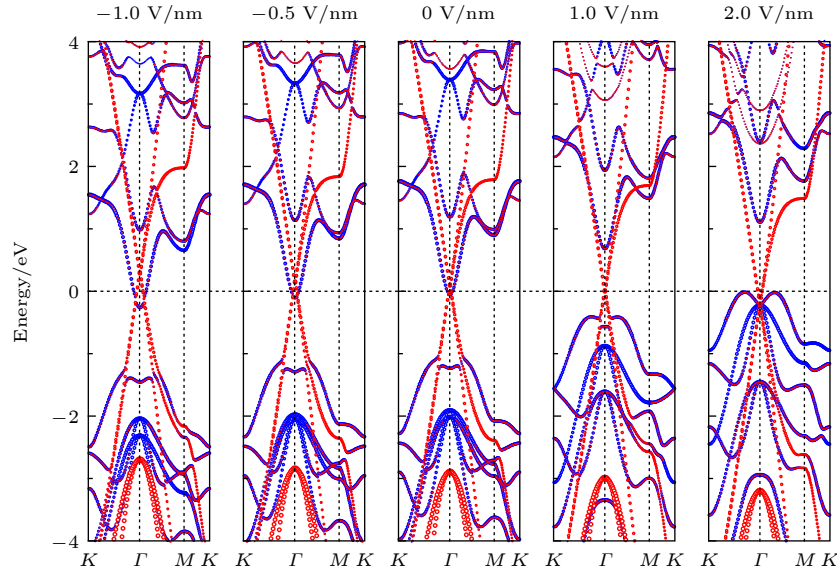


图 5 施加不同外电场时 graphene/InSe 异质结的投影能带图, 图中蓝色线条表示 InSe 的能带, 红色线条表示 graphene 的能带, 费米能级设为零点

Fig. 5. Projected band structures of graphene/InSe heterostructures under different external electric fields. The red and blue lines represent for the energy band of graphene and InSe, respectively. The Fermi level is set to zero.

与 InSe 的界面始终为 n 型欧姆接触. 当施加正方向的外电场时, InSe 的导带底相对于费米能级逐渐上升, 导带底移动到了费米能级的上方, n 型肖特基势垒  $\Phi_{Bn}$  大于 0, 并且  $\Phi_{Bn} < \Phi_{Bp}$ , 这就表明 graphene 与 InSe 的界面由 n 型欧姆接触转变为 n 型肖特基接触. 正方向的外电场进一步增加时, InSe 的导带底和价带顶相对于费米能级持续上升, 导致  $\Phi_{Bn} > \Phi_{Bp}$ , 此时 graphene 与 InSe 的界面就由 n 型肖特基接触转变为了 p 型肖特基接触. 随后正方向的外电场持续增加, InSe 的价带顶相对于费米能级进一步上升, p 型肖特基势垒  $\Phi_{Bp}$  持续减小, 最终价带顶移动到了费米能级的上方, p 型肖特基势垒  $\Phi_{Bp}$  减小为 0 并进一步减小变为负值, graphene 与 InSe 的界面由 p 型肖特基接触转变为了 p 型欧姆接触. 由图 5 可以看出, 当没有施加外加电场时, 费米能级位于狄拉克点的下方, 两者之间的能量差值为 0.08 eV, graphene 层为 p 型掺杂. 而当施加负方向的外加电场时, 更多的电子由 graphene 层转移到了 InSe 层, 狄拉克点相对于费米能级上移, 在外加电场为 -0.5 和 -1 V/nm 时, 狄拉克点和费米能级间的能量差值分别为 0.13 和 0.27 eV, 随着负方向外电场的增加, graphene 层的 p 型掺杂增强了. 而正方向的外电场使得电子由 InSe 转移到了 graphene, 狄拉克点移动到了费米能级的下方, graphene 层由 p 型掺杂变为 n 型

掺杂, 正方向的外电场越大, graphene 层的 n 型掺杂越强.

为了定量描述外电场对 graphene/InSe 异质结肖特基势垒的调控, 图 6 给出了 graphene/InSe 异质结的肖特基势垒随外加电场的变化关系图. 对异质结施加正方向的外加电场后, 电子由 InSe 向 graphene 转移, InSe 的导带底和价带顶相对于费米能级上移, 导带底移动到费米能级上方, n 型肖特基势垒  $\Phi_{Bn}$  就由负值变为正值, graphene 和 InSe 的界面就由 n 型欧姆接触转变为了肖特基接触, 由于  $\Phi_{Bn} < \Phi_{Bp}$ , 此接触为 n 型肖特基接触. 随着正方向外电场的增大,  $\Phi_{Bn}$  持续增大,  $\Phi_{Bp}$  持续减

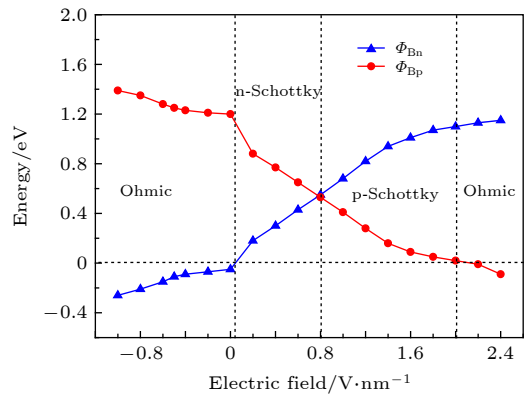


图 6 Graphene/InSe 异质结的肖特基势垒随外电场的变化

Fig. 6. Evolution of Schottky barriers of the graphene/InSe heterostructure as a function of external electric field.

小, 当正方向的外电场达到 0.8 V/nm 时,  $\Phi_{\text{Bn}}$  开始超过  $\Phi_{\text{Bp}}$ , 此时界面的 n 型肖特基接触就转变为了 p 型肖特基接触. 当正方向的外加电场增加到 2 V/nm 时, 费米能级穿过 InSe 的价带顶,  $\Phi_{\text{Bp}}$  减小为 0 并进一步变为负值, p 型肖特基接触又转变为了 p 型欧姆接触. 对异质结施加负方向的外电场时, InSe 的导带底和价带顶相对于费米能级下移,  $\Phi_{\text{Bn}}$  始终小于 0, 因此负方向的外电场不能改变界面的接触类型, graphene 和 InSe 的界面在负电场作用下始终为 n 型欧姆接触.

外电场会促进 graphene 和 InSe 之间的电荷转移, 从而改变 graphene/InSe 异质结的电子性质. 下面计算了施加不同外电场时 graphene/InSe 异质结沿  $z$  方向的平面平均差分电荷密度. 不同外电场作用下的平面平均差分电荷密度由下式求出:

$$\Delta\rho_E(z) = \int \rho_E(x, y, z) dx dy - \int \rho_{\text{graphene/InSe}}(x, y, z) dx dy,$$

其中  $\rho_E(x, y, z)$  和  $\rho_{\text{graphene/InSe}}(x, y, z)$  分别表示施加外电场和没有外电场时 graphene/InSe 异质结在  $(x, y, z)$  点的电荷密度. 计算结果表明正外电场和负外电场对 graphene/InSe 异质结界面的电荷转移影响不同. 如图 7 所示, 对异质结施加正外电场时, graphene 得到了电子而 InSe 失去了电子, 费米能级向下移动, 由最初位于 InSe 导带底的上方移动到了 InSe 价带底的下方, 界面在这个过程中实现了由 n 型欧姆接触到 n 型肖特基接触再到 p 型肖特基接触最终变为 p 型欧姆接触的转变, graphene 层的 n 型掺杂增强. 而在负外电场作用下, 电子由 graphene 转移到了 InSe, 费米能级向上移动, 逐渐远离 InSe 的导带底, 界面始终为 n 型欧姆接触, graphene 层的 n 型掺杂增强. 电荷转移的数量随着外加电场的增大逐渐增加, 但与外加电场的方向无关. Graphene 和 InSe 之间逐渐增加的电荷转移意味着二者的相互作用进一步加强, 并导致了异质结中费米能级的移动. 因此, 界面电荷转移和费米能级的移动是外电场作用下异质结的接触类型转变的根本原因.

对于典型的金属与 n 型半导体接触而言, 肖特基势垒  $\Phi_{\text{Bn}} = W_{\text{m}} - \chi_{\text{s}}$ , 其中  $W_{\text{m}}$  为金属的功函数,  $\chi_{\text{s}}$  为半导体的电子亲和能, 但此时金属和半导体均为块体材料, 而 graphene 和 InSe 均为二维材

料. 块状金属和半导体接触后由于半导体中自由电荷密度的限制, 半导体中空间电荷区的厚度可达到微米量级, 接触电势差主要在半导体中, 它使半导体表面附近的能带发生弯曲. 而二维材料 InSe 的厚度仅为 5 Å, 与块体材料空间电荷区的微米量级相比可以忽略不计, 因此 graphene 和 InSe 接触时产生的电势差全部都降落在了 graphene 和 InSe 之间, 可以认为 InSe 的表面和内部之间不存在电势差, InSe 表面附近不存在能带弯曲, 所以  $\Phi_{\text{Bn}} = W_{\text{m}} - \chi_{\text{s}} = E_{\text{C}} - E_{\text{F}}$ . 对于金属与 p 型半导体接触而言, 肖特基势垒  $\Phi_{\text{Bp}} = I_{\text{s}} - W_{\text{m}}$ , 同理可认为 InSe 表面附近不存在能带弯曲, 因此  $\Phi_{\text{Bp}} = I_{\text{s}} - W_{\text{m}} = E_{\text{F}} - E_{\text{V}}$ . 由上述二维异质结肖特基势垒的公式可知, 肖特基势垒的高度是与费米能级紧密相关. 对异质结施加正方向的外电场时, 电子由 InSe 流向 graphene, 费米能级持续下降, 由  $\Phi_{\text{Bn}}$  和  $\Phi_{\text{Bp}}$  的数

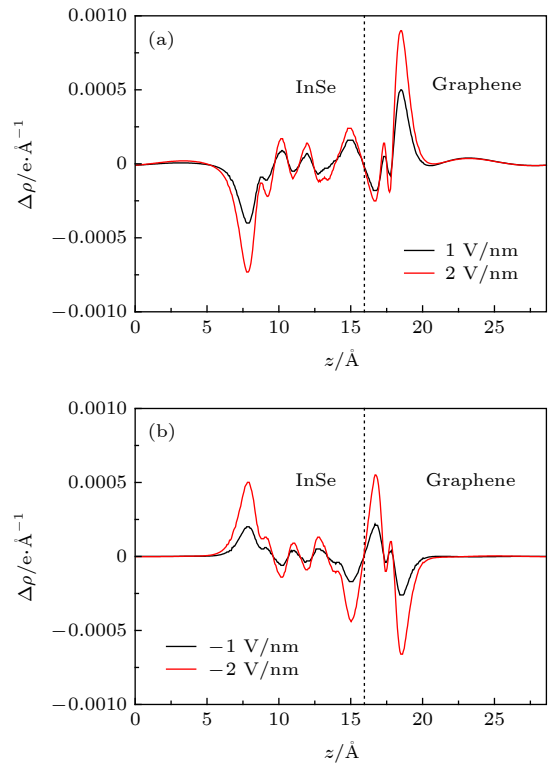


图 7 (a) 施加正外电场时 graphene/InSe 异质结的平面平均差分电荷密度图; (b) 施加负外电场时 graphene/InSe 异质结的平面平均差分电荷密度图; 图中的竖直黑色虚线表示 graphene 层和 InSe 层的分界线

Fig. 7. (a) Plane-averaged charge density difference of the graphene/InSe heterostructure under positive external electric fields; (b) the plane-averaged charge density difference of the graphene/InSe heterostructure under negative external electric fields. The black vertical dashed line denotes the intermediate position of graphene and InSe.

值可以判断出界面接触类型由 n 型欧姆接触依次变为 n 型和 p 型肖特基接触最终变为 p 型欧姆接触. 对异质结施加负方向的外加电场时, 电子由 graphene 流向 InSe, 费米能级持续上升,  $\Phi_{\text{Bn}}$  始终为负值则表明界面接触类型为 n 型欧姆接触.

最后要指出, 传统的 PBE 方法低估了带隙, 但由于 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 杂化泛函巨大的计算成本, 本文研究的所有体系都使用了 PBE 方法. 我们的目标不是确定精确的肖特基势垒高度以及界面接触类型转变时所对应的精确电场强度, 而是为了揭示外电场对异质结肖特基势垒的调控机理. PBE 方法可以正确预测肖特基势垒的变化趋势, 对未来的实验研究有一定的参考价值.

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算系统研究了电场对 graphene/InSe 范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控. 计算结果表明异质结中的 graphene 和 InSe 之间为微弱的范德瓦耳斯作用, 组成异质结后 graphene 和 InSe 基本保留了各自独立的电子结构, 在两者界面处为 n 型欧姆接触, 并导致 graphene 层为 p 型掺杂. 对异质结施加正外电场后, 欧姆接触在外电场为 0.04 V/nm 时转变为了 n 型肖特基接触, 并进一步在外电场为 0.8 V/nm 时转变为了 p 型肖特基接触, 最终在 2 V/nm 时又转变为了 p 型欧姆接触. 施加负外电场时, 异质结始终为 n 型欧姆接触. 因此, 外加电场可以有效地调控 graphene/InSe 异质结中的肖特基势垒, 不但可以调控肖特基势垒的高度, 而且可以调控界面接触类型. 外加电场可以有效调控 graphene 和 InSe 界面电荷转移的数量和方向. 上述结论为 graphene/InSe 范德瓦耳斯异质结在光电子和纳电子器件领域的应用提供了必要的参考.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [4] Tang Q, Zhou Z 2013 *Prog. Mater. Sci.* **58** 1244
- [5] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [6] Balog R, Jørgensen B, Nilsson L, et al. 2010 *Nat. Mater.* **9**

- [7] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [8] Huang L, Huo N J, Li Y, Chen H, Yang J H, Wei Z M, Li J B, Li S S 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2483
- [9] Kang J, Sahin H, Peeters F M 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 9580
- [10] Yu J H, Lee H R, Hong S S, Kong D S, Lee H W, Wang H T, Xiong F, Wang S, Cui Y 2015 *Nano Lett.* **15** 1031
- [11] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 7355
- [12] Li X H, Chen J S, Wang X, Sun J, Antonietti M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8074
- [13] Du A, Sanvito S, Li Z, et al. 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4393
- [14] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [15] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, et al. 2011 *Nat. Mater.* **10** 282
- [16] Ślawin'ska J, Zasada I, Klusek Z 2010 *Phys. Rev. B* **81** 155433
- [17] Lin X, Xu Y, Hakro A A, Hasan T, Hao R, Zhang B, Chen H 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1618
- [18] Ma Y, Dai Y, Guo M, Niu C, Huang B 2011 *Nanoscale* **3** 3883
- [19] Li X D, Yu S, Wu S Q, Wen Y H, Zhou S, Zhu Z Z 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 15347
- [20] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. 2013 *Science* **340** 1311
- [21] Tian H, Tan Z, Wu C, et al. 2014 *Sci. Rep.* **4** 5951
- [22] Tung R 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011304
- [23] Mudd G, Patane A, Kudrynskiy Z, et al. 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 221909
- [24] Wu M, Shi J, Zhang M, Ding Y, Wang H, Cen Y, Lu J 2018 *Nanoscale* **10** 11441
- [25] Ho P H, Chang Y R, Chu Y C, Li M K, Tsai C A, Wang W H, Ho C H, Chen C W, Chiu P W 2017 *ACS Nano* **11** 7362
- [26] Tamalampudi S, Lu Y, Kumar U, Sankar R, Liao C, Moorthy B, Cheng C, Chou F, Chen Y 2014 *Nano Lett.* **14** 2800
- [27] Lei S, Ge L, Najmaei S, et al. 2014 *ACS Nano* **8** 1263
- [28] Sun C, Xiang H, Xu B, Xia Y, Yin J, Liu Z 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 035203
- [29] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, et al. 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [30] Feng W, Zheng W, Cao W, Hu P 2014 *Adv. Mater.* **26** 6587
- [31] Padilha J E, Miwa R H, Silva A J R, Fazzio A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195143
- [32] Yan F, Zhao L, Patane A, Hu P, Wei X, Luo W, Zhang D, Lv Q, Feng Q, Shen C, Chang K, Eaves L, Wang K 2017 *Nanotechnology* **28** 27LT01
- [33] Mudd G W, Svatek S A, Hague L, et al. 2015 *Adv. Mater.* **27** 3760
- [34] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [37] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [38] Singh S, Espejo C, Romero A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 155309
- [39] Woessner A, Lundeborg M B, Gao Y, et al. 2015 *Nat. Mater.* **14** 421
- [40] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232
- [41] Sun M, Chou J P, Yu J, Tang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 10383

# Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field\*

Zhang Fang<sup>1)</sup> Jia Li-Qun<sup>1)</sup> Sun Xian-Ting<sup>1)</sup> Dai Xian-Qi<sup>2)</sup>  
Huang Qi-Xiang<sup>3)</sup> Li Wei<sup>3)†</sup>

1) (*College of Electric and Mechanical Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan 467000, China*)

2) (*College of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China*)

3) (*School of Mathematics and Physics, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China*)

( Received 29 December 2019; revised manuscript received 25 April 2020 )

## Abstract

The contacts between semiconductor and metal are vital in the fabrication of nano electronic and optoelectronic devices. The contact type has a great influence on the function realization and performance of the device. In order to prepare multifunctional devices with high performance, it is necessary to modulate the barrier height and contact type at the interface. First-principles calculations based on the density functional theory (DFT) are implemented in the VASP package. The generalized gradient approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) with van der Waals (vdW) correction proposed by Grimme (DFT-D3) is chosen due to its good description of long-range vdW interactions. It is demonstrated that weak vdW interactions dominate between graphene and InSe with their intrinsic electronic properties preserved. We find that the n-type ohmic contact is formed at the graphene/InSe interface with the Fermi level through the conduction band of InSe ( $\Phi_{Bn} < 0$ ). The Fermi level of graphene/InSe heterostructure moves down to below the Dirac point of graphene layer, which results in p-type (hole) doping in graphene. Moreover, the external electric field is effective to tune the Schottky barrier, which can control not only the Schottky barrier height but also the type of contact. With the negative external electric field varying from 0 to  $-1$  V/nm, the conduction band minimum of InSe below the Fermi level declines gradually but the n-type ohmic contact is still preserved. Nevertheless, with the positive external electric field varying from 0 to  $0.8$  V/nm, the conduction band minimum of InSe shifts upward and across the Fermi level, the conduction band minimum of InSe is closer to the Fermi level than the valence band maximum, which indicates that the n-type Schottky contact is formed. The Fermi level moves from the the conduction band minimum to the valence band maximum of InSe when the positive external electric field increases from  $0.8$  V/nm to  $2$  V/nm. The n-type Schottky barrier height exceeds the p-type Schottky barrier height gradually, which demonstrates that the positive external electric field transforms the n-type Schottky contact into the p-type Schottky contact at the graphene/InSe interface. When the positive external electric field exceeds  $2$  V/nm, the valence band of InSe moves upward and cross the Fermi level ( $\Phi_{Bp} < 0$ ), the ohmic contact is obtained again. Meanwhile, p-type (hole) doping in graphene is enhanced under negative external electric field and a large positive external electric field is required to achieve n-type (electron) doping in graphene. The external electric field can control not only the amount of charge transfer but also the direction of charge transfer at the graphene/InSe interface.

**Keywords:** Schottky barrier, electric field, graphene/InSe van der Waals heterostructure

**PACS:** 73.63.Rt

**DOI:** [10.7498/aps.69.20191987](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674053, U1704136) and the Key R&D and Promotion Project of Henan Province, China (Grant No. 182102210222).

† Corresponding author. E-mail: [liwei19801210@126.com](mailto:liwei19801210@126.com)