文章编号: 1007 - 4252(2020) 02 - 0002 - 131

hBN 层厚对 MoS_2 /hBN 异质结纳米晶体管光电特性的影响

李海霞[1,2*] ,毛凌锋[3]

(1.宿迁学院,江苏 宿迁 223800; 2.苏州大学轨道交通学院,江苏 苏州 215131; 3.北京科技大学计算机与通信工程学院,北京 100083)

摘要: 采用第一性原理方法研究了单层二硫化钼(MoS_2) 在 1 到 7 层六方氮化硼(hBN) 衬底上构成的垂直范德华异质结的电子结构的精细演变过程,并对其光电特性进行了分析。不仅计算了 hBN 层数改变对异质结光学性质影响基础上,还进一步研究了 hBN 层数改变对单层 MoS_2 光学性质的影响,最后计算了 hBN 层数改变对异质结势垒的影响。计算结果表明,MoS_2/ hBN 范德华异质结作为栅介质构造的 MoS_2 FET,可以借助二维半导体 hBN 层数的改变来调控其性质。研究结果为新一代基于 MoS_2 的场效应晶体管和光电探测器的研发提供必要的理论基础。

关键词: 第一性原理计算; 六方氮化硼; 二硫化钼; 范德华异质结

中图分类号: TN386 **文献标志码:** A

Effect of hBN Layer Thickness on Photoelectric Characteristics of MoS_2 / hBN Heterojunction Nanotransistors

LI Hai xia[1,2*] ,MAO Ling feng[3]

(1. Suqian College, Suqian 223800, China; 2. School of Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215131, China;

3. School of Computer & Communication, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The first-principles method is used to study the fine-grained evolution of the electronic structure of a vertical van der Waals heterojunction formed by a single layer of molybdenum disulfide (MoS2) on a 1 to 7 layer hexagonal boron nitride (hBN) substrate, and the characteristics are analyzed. In addition to calculating the influence of the number of hBN layers on the optical properties of heterojunctions, the effect of the number of hBN layers on the optical properties of single-layer MoS_2 is also studied. The calculation results show that the MoS_2/ hBN van der Waals heterojunction as a gate dielectric MoS_2 FET can adjust its properties by changing the number of two-dimensional semiconductor hBN layers. The research results provide the necessary theoretical basis for the development of a new generation of MoS_2-

收稿日期: 2020-04-10; **修订日期:** 2020-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61774014) ; 江苏省高校自然科学研究面上项目(No.19KJB510060) ; 江苏省研究生科研与实践创新项目(No.KYZZ15_0331) 。

作者简介: 李海霞(1983-) , 女, 博士在读, 讲师, 主要研究方向为微纳器件与系统集成技术(E-mail: haixiali_sq@ 163.com) 。

based field effect transistors and photodetectors.

Key words: First-principles calculation; hBN; MoS_2; van der Waals heterojunction

0 引言

近十年来具有不同物理特性的二维(2D)材料,如石墨烯[1-6],二硫化钼(MoS2)[7-12],磷烯[13,14]和六方氮化硼(hBN)的不断涌现,导致了另一类新型结构的兴起,即范德华(van der Walls, vdWs)异质结构[15]。基于可选择的二维层状材料构建的范德瓦尔斯异质结展现出新颖的物理特性和多功能化的应用[16-19],可实现原子规模的器件集成。范德华异质结构是由两种或两种以上二维纳米材料在范德华力相互作用下堆垛而成。强的共价键使得二维纳米材料在平面内(in-plane)具有很高的稳定性,而在平面外(out-of-plane),尽管范德华作用要比共价键作用小得多,但足以使得不同二维纳米材料紧密结合。Georgiou 等人[20]提出两个不同的 2D 材料组装成具有原子层精度堆栈的异质结构是后硅电子时代的重要里程碑。而且异质结的界面为原子级突变,可控制材料间的堆叠顺序,使其展现出独特的电学、光学特性,非常有潜力应用于未来的宽频带响应的光电器件[21-26]。

1 计算方法

本章使用的模型几何图形如图 1 所示,优化后 hBN 和 MoS_2 单胞的晶格常数分别为 25.1nm 和31.9 nm,与前人的结果吻合[29-31]。为了研究纳米复合材料 MoS_2/hBN 的电子特性,为了降低晶格失配率,我们选择在一个$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$的 hBN 上构建 2×2 的单层 MoS_2,这样失配率低于 4%。MoS_2采用 AB 堆叠的方式,具体如图 1 所示。

几何优化和能量计算使用 Material studio 中的 CASTEP 模块[32]进行计算,该模块采用平面赝势方法来计算 Kohn-Sham DFT 框架内的总能量。电子-电子相互交换和相关势由局域密度近似(LDA)[33]进行校正。广义梯度逼近(GGA)的 PBE(Perdew, Burke, Enzzerh)公式用于描述交换相关能量[34]。使用了超软赝势,该赝势允许在相对较低的平面波动能截止处进行数值收敛的计算。应用 BFGS(Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno)算法来优化模型结构,自洽场(SCF)能量和位移的收敛准则分别设置为 2.0×10^{-5}eV/atom 和 2×10^{-3}ÅÅ。平面波截断能为 290eV,K 点取样选用 10×10×1 的 Monkhorst-pack[35]网格,用 Pulay 混合密度法计算基态能量,精度为 1.0×10^{-5}eV/atom。为避免相互影响,计算中使用 15ÅÅ 的真空层。

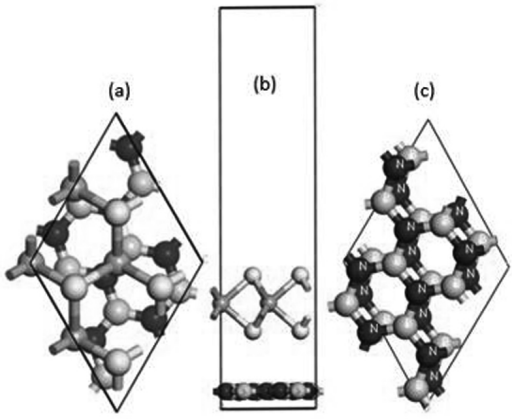


图 1 MoS_2/1-hBN 异质结(a)顶部(b)侧面(最终弛豫后的结构),异质结构由上面一层 2×2 的 MoS_2和下面一层$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$的 hBN 构成(c)hBN 堆叠方式

Fig.1 MoS_2/ 1-hBN heterojunction (a) top (b) side (structure after final relaxation), the heterostructure is composed of 2 × 2 MoS2 on the upper layer and hBN on the lower layer (c) hBN stacking method

2 结果与分析

2.1 光学性质

本文构建了 7 个不同的异质结模型,计算 hBN 层数变化对异质结 MoS_2/hBN 特性的影响。1L~7L 分别代表 1 层 MoS_2 与 1 层 hBN 构成的异质结 MoS_2/1-hBN 和 1 层 MoS_2 与 7 层 hBN 构成的异质结 MoS_2/7-hBN。

图 2 为计算的折射指数和消光系数。从图 2(a)中可以看到,随着 hBN 层数的增加折射指数逐渐减小,说明 hBN 层数的变化会导致异质结构透光性的好坏。图 2(b)中可以看到,消光系数的峰值随着 hBN 层数的增加逐渐减小,但峰值位于 3eV 附近不变,与前人结果吻合[36],换句话说,随着入射光频率的增加异质结构变得越来越容易穿透。

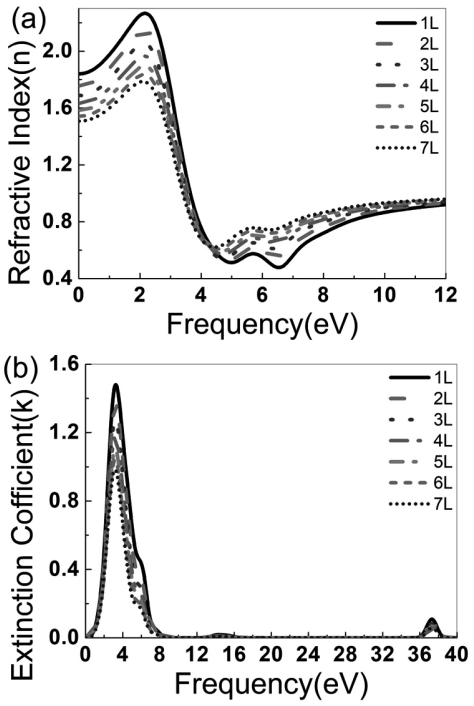


图 2　(a) 折射指数(b) 消光系数

Fig.2 (a) Refractive index (b) Extinction coefficient

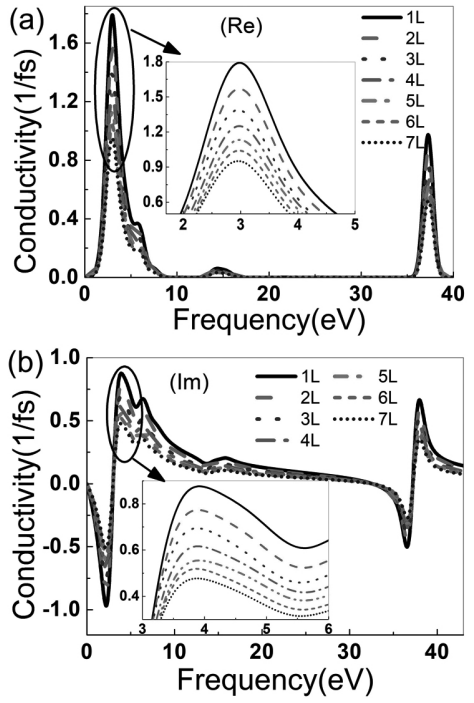


图 3　(a) 电导率实部(b) 电导率虚部

Fig. 3 (a) Real part of conductivity (b) Imaginary part of conductivity

图 3 为计算所得的电导率。从图中可以看到，随着 hBN 层数的增加，电导率实部和虚部的峰值都逐渐减小。

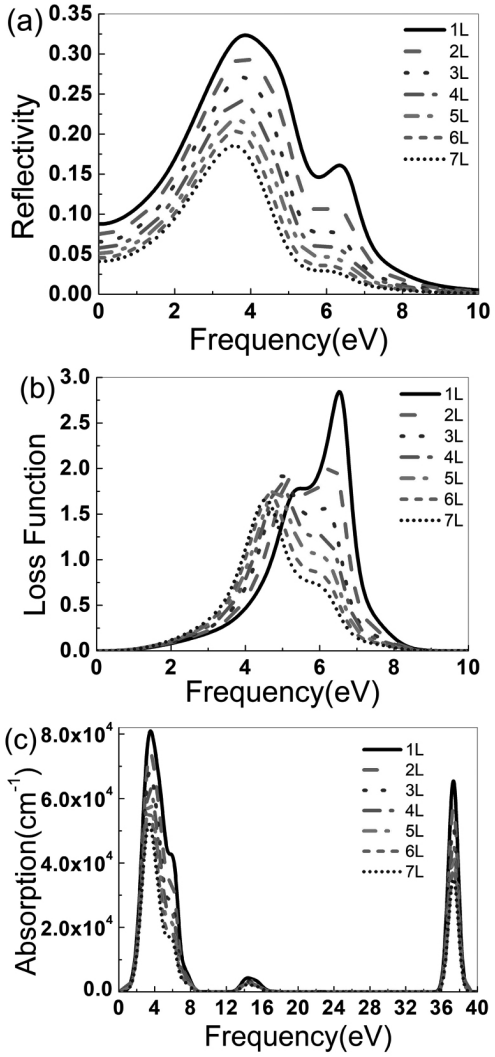


图 4　(a) 反射率(b) 能量损失谱(c) 吸收率

Fig. 4 (a) Reflection spectrum (b) Loss function (c) Absorption spectrum

图 4 为计算所得的反射率、能量损失谱和吸收率。从图 4(a) 和图 4(c) 可以得到，反射率和吸收率均随 hBN 层数的增加而减小。

由图 4(a) 可知在 0 到 10eV 能量范围内反射都很强，分别在 3.7eV 和 6.2eV 附近出现峰。

能量损失谱常用来表征光在介质中传播时能量的散射及损失。从能量损失谱图 4(b) 中可以看到随 hBN 层数的增加能量损失谱向低能量方向移动，且峰值逐渐减小。表明随着 hBN 层数的增加，高能区的能量损失越来越小。在图 4(b) 还观察到，在 4

-6eV 附近有明显的峰值，这与图 4(a) 吸收系数和图 4c 反射率均在 4-6eV 急剧下降相对应。

由吸收谱图 4(c) 可以看到，异质结在 0eV 到 12eV 能量范围内有一个明显的吸收峰，位置在 4eV 附近，最大吸收峰从 $8\times10^4 cm^{-1}$ 下降到 $5\times10^4 cm^{-1}$。其次在 35eV 到 40eV 能量范围内有一个明显的比较矮的吸收峰，对应单层 MoS_2 的 37.76eV 处的峰。

复折射率可以用折射率和消光系数来表示。进一步，吸收系数 η 可以用消光系数 k(ω) 来表示[37]：

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (1)$$

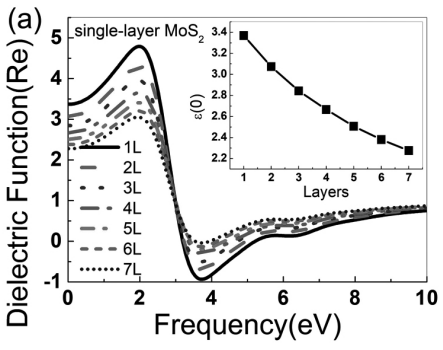
式中 c 为真空中的光速。公式 1 表明，当入射光的波长一定时，吸收系数与消光系数成正比，比较图 4(c) 和 2(b) 可以发现当频率一定时两种曲线的变化情况是一致的，验证了消光系数与吸收系数之间的关系。

在这里，我们得到了 MoS_2/hBN 异质结的吸收光谱特性，通过与单层 MoS_2 和单层 hBN 吸收光谱做比较，我们发现异质结的吸收频宽更宽，这说明异质结比单独的二维材料在光电探测器领域有更广泛的应用空间。

2.2 电子特性

前人已经研究发现 hBN 侧结构的变化会影响异质结构界面的光电特性[38,39]。接下来，我们研究 hBN 层厚对 MoS_2/hBN 异质结光电性质的影响。

介电函数是带间跃迁的微物理过程与材料电子结构之间的桥梁，其定义为 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$[40]，其中 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别是介电函数的实部和虚部。它主要表示电子的占据状态和非占据状态之间的跃迁，并且其他光谱信息也可以很容易地从介电常数中获得。因此，接下来进一步计算并分析了介电函数的变化，如图 5 所示。



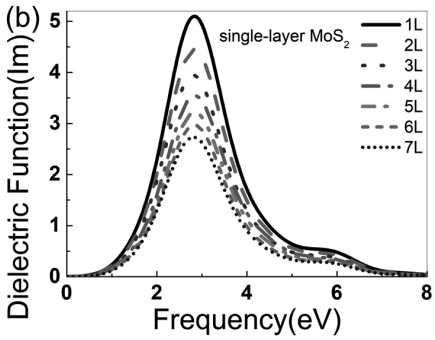


图 5 (a) 介电常数实部，内图为静态介电常数(b) 介电常数虚部

Fig. 5 (a) The real part of the dielectric constant, the internal figure is the static dielectric constant (b) The imaginary part of the dielectric constant

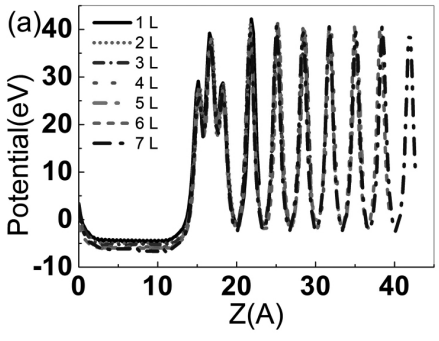
从图 5(a) 的内插小图中很明显可以看到，静态介电常数随 hBN 层数的增加而减小。而介电常数的改变将会导致异质结的电特性发生相应的变化。

价带可以通过使用平均电势的方法求解[41]，平面微观势的计算方法为：

$$\overline{V(z)} = \frac{1}{t}\int_{z-t/2}^{z+t/2} V(z')\,dz' \quad (2)$$

其中 V(z) 是平面平均静电势，t 是沿 z 方向的晶格周期。

图 6 是利用公式 2 计算得到的微观平均势。从图 6(a) 的右边可以很清楚地看到层数的增减，在图的右边，7 层 hBN 对应会出现 7 个峰峰值。为了更清楚地观察 hBN 层数改变对势垒的影响，我们对图 6(a) 得到的微观平均势进行了拟合，得到图 6(b)。从图 6(b) 可以看到随着 hBN 层数的增加，价带的偏移逐渐减小，这表明异质结的势垒会跟着增大，漏电流则会相应减小，这与前人的研究结果吻合[41]。研究结果表明，可以通过改变 hBN 的层数来调控 MoS_2 FET 的电特性。



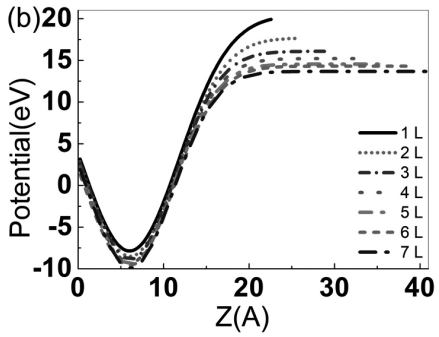


图 6　(a) 微观平均势　　(b) 拟合后的势垒偏移

Fig. 6 (a) Micro-average potential (b) Potential barrier shift after fitting

3　结论

二维材料具有很多传统半导体不具备的优良特性，由 MoS_2/n-hBN 构造的范德华异质结，可以取代传统 Si/SiO_2 界面，构造新型场效应晶体管。本文运用第一性原理计算方法，对 1-7 层 hBN 与单层 MoS_2 构成的范德华异质结光电特性进行了研究。

研究结果表明，随 MoS_2/n-hBN 异质结结构中 hBN 层数的增大，折射指数、消光系数、反射率和吸收率均会下降，且在高能区的能量损失越来越小。随 hBN 层数的增大，单层 MoS_2 的介电常数会下降，异质结的势垒会增大。

综上，新型 MoS_2/hBN 异质结作为栅介质构造的 MoS_2 FET，可以通过改变 MoS_2/n-hBN 异质结中 n 的数字，即 hBN 的层数来调控异质结的光电参数，从而达到控制器件光电特性的目的。本问的研究结果为下一代基于 MoS_2 的场效应晶体管和光电探测器的研发提供了有力的理论基础。

参考文献:

[1] Wang L, Meric I, Huang P Y, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material [J]. Science, American Association for the Advancement of Science, 2013, 342(6158): 614 - 617.

[2] Kretinin A V, Cao Y, Tu J S, et al. Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals [J]. Nano letters, ACS Publications, 2014, 14(6): 3270 - 3276.

[3] Dauber J, Sagade A A, Oellers M, et al. Ultra-sensitive Hall sensors based on graphene encapsulated in hexagonal boron nitride [J]. Applied Physics Letters, AIP Publishing LLC, 2015, 106(19): 193501.

[4] Petrone N, Chari T, Meric I, et al. Flexible graphene field-effect transistors encapsulated in hexagonal boron nitride [J]. ACS nano, ACS Publications, 2015, 9(9): 8953 - 8959.

[5] Gurram M, Omar S, Zihlmann S, et al. Spin transport in fully hexagonal boron nitride encapsulated graphene [J]. Physical Review B, APS, 2016, 93(11): 115441.

[6] Song X, Sun J, Qi Y, et al. Graphene/h - BN heterostructures: recent advances in controllable preparation and functional applications [J]. Advanced Energy Materials, Wiley Online Library, 2016, 6(17): 1600541.

[7] Lee G-H, Yu Y-J, Cui X, et al. Flexible and transparent MoS2 field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures [J]. ACS nano, ACS Publications, 2013, 7(9): 7931 - 7936.

[8] Ling X, Lee Y-H, Lin Y, et al. Role of the seeding promoter in MoS2 growth by chemical vapor deposition [J]. Nano letters, ACS Publications, 2014, 14(2): 464 - 472.

[9] Lee G-H, Cui X, Kim Y D, et al. Highly stable, dual-gated MoS2 transistors encapsulated by hexagonal boron nitride with gate-controllable contact, resistance, and threshold voltage [J]. ACS nano, ACS Publications, 2015, 9(7): 7019 - 7026.

[10] Cui X, Lee G-H, Kim Y D, et al. Multi-terminal transport measurements of MoS 2 using a van der Waals heterostructure device platform [J]. Nature nanotechnology, Nature Publishing Group, 2015, 10(6): 534.

[11] Yan A, Velasco Jr J, Kahn S, et al. Direct growth of single-and few-layer MoS2 on h-BN with preferred relative rotation angles [J]. Nano letters, ACS Publications, 2015, 15(10): 6324 - 6331.

[12] Yu H, Yang Z, Du L, et al. Precisely Aligned Monolayer MoS2 Epitaxially Grown on h - BN basal Plane [J]. Small, Wiley Online Library, 2017, 13(7): 1603005.

[13] Avsar A, Vera-Marun I J, Tan J Y, et al. Air-stable transport in graphene-contacted, fully encapsulated ultrathin black phosphorus-based field-effect transistors [J]. ACS nano, ACS Publications, 2015, 9(4): 4138 - 4145.

[14] Constantinescu G C, Hine N D M. Multipurpose black-phosphorus/hBN heterostructures [J]. Nano letters, ACS Publications, 2016, 16(4): 2586 - 2594.

[15] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures [J]. Nature, Nature Publishing Group, 2013, 499(7459): 419.

[16] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures [J]. Science, A-

merican Association for the Advancement of Science, 2016, 353(6298): aac9439.

[17] Liu Y, Weiss N O, Duan X, et al. Van der Waals heterostructures and devices [J]. Nature Reviews Materials, Nature Publishing Group, 2016, 1(9): 1 - 17.

[18] Ajayan P, Kim P, Banerjee K. van der Waals materials [J]. Physics Today, 2016, 69: 9 - 38.

[19] Huang X, Tan C, Yin Z, et al. 25th anniversary article: Hybrid nanostructures based on two - dimensional nanomaterials [J]. Advanced Materials, Wiley Online Library, 2014, 26(14): 2185 - 2204.

[20] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, et al. Vertical field-effect transistor based on graphene - WS 2 heterostructures for flexible and transparent electronics [J]. Nature nanotechnology, Nature Publishing Group, 2013, 8(2): 100 - 103.

[21] Wang Q, Xu K, Wang Z, et al. Van der Waals epitaxial ultrathin two - dimensional nonlayered semiconductor for highly efficient flexible optoelectronic devices [J]. Nano letters, ACS Publications, 2015, 15(2): 1183 - 1189.

[22] Lin S, Lu Y, Xu J, et al. High performance graphene/semiconductor van der Waals heterostructure optoelectronic devices [J]. Nano Energy, Elsevier, 2017, 40: 122-148.

[23] Wang F, Yin L, Wang Z, et al. Strong electrically tunable MoTe2/graphene van der Waals heterostructures for high-performance electronic and optoelectronic devices [J]. Applied Physics Letters, AIP Publishing LLC, 2016, 109(19): 193111.

[24] Shim J, Kang D-H, Kim Y, et al. Recent progress in Van der Waals (vdW) heterojunction-based electronic and optoelectronic devices [J]. Carbon, Elsevier, 2018, 133: 78-89.

[25] Hu W, Yang J. Two-dimensional van der Waals heterojunctions for functional materials and devices [J]. Journal of Materials Chemistry C, Royal Society of Chemistry, 2017, 5(47): 12289 - 12297.

[26] **李家意，丁一，张卫，**et al. **基于二维材料及其范德瓦尔斯异质结的光电探测器** [J]. **物理化学学报，**2019, 35(10): 1058 - 1077.

[27] Guo Y, Wei X, Shu J, et al. Charge trapping at the MoS2-SiO2 interface and its effects on the characteristics of MoS2 metal-oxide-semiconductor field effect transistors [J]. Applied Physics Letters, AIP Publishing LLC, 2015, 106(10): 103109.

[28] Park Y, Baac H W, Heo J, et al. Thermally activated trap charges responsible for hysteresis in multilayer MoS2 field-effect transistors [J]. Applied Physics Letters, AIP Publishing LLC, 2016, 108(8): 83102.

[29] Liu L, Feng Y P, Shen Z X. Structural and electronic properties of h-BN [J]. Physical Review B, APS, 2003, 68(10): 104102.

[30] Molina-Sanchez A, Wirtz L. Phonons in single-layer and few-layer MoS 2 and WS 2 [J]. Physical Review B, APS, 2011, 84(15): 155413.

[31] Huang L, Huo N, Li Y, et al. Electric-field tunable band offsets in black phosphorus and MoS2 van der Waals pn heterostructure [J]. The journal of physical chemistry letters, ACS Publications, 2015, 6(13): 2483 - 2488.

[32] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717 - 2744.

[33] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. Physical review letters, APS, 1980, 45(7): 566.

[34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865 - 3868.

[35] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical review B, APS, 1976, 13(12): 5188.

[36] **杨志鹏，吴顺情，文玉华，**et al. **单层二硫化钼光学性质的第一性原理计算** [J]. **厦门大学学报（自然科学版），**2014(4): 5.

[37] **邵志刚，李白. 新型二维碳材料** net-Y **光学性质的第一性原理研究** [J]. **华南师范大学学报（自然科学版），华南师范大学学报（自然科学版），**2019, 51(6): 1-6.

[38] Li Q, Xu L, Luo K-W, et al. Electric-field-induced widely tunable direct and indirect band gaps in hBN/MoS 2 van der Waals heterostructures [J]. Journal of Materials Chemistry C, Royal Society of Chemistry, 2017, 5(18): 4426 - 4434.

[39] Srivastava A, Fahad M S. Vertical MoS2/hBN/MoS2 interlayer tunneling field effect transistor [J]. Solid-State Electronics, Elsevier, 2016, 126: 96 - 103.

[40] Fox M. Optical properties of solids [J]. American Association of Physics Teachers, 2002.

[41] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717 - 2744.