

应变对单层二硫化钼能带影响的第一性原理研究*

吴木生 徐波[†] 刘刚 欧阳楚英

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2012年3月31日收到; 2012年6月5日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波赝势方法, 研究了双轴拉应变下单层二硫化钼晶体的电子结构性质. 本文的计算结果表明对单层二硫化钼晶体施加一个很小的应变 (0.5%) 时, 其能带结构由直接带隙转变为间接带隙. 随着应变的增加, 能带仍然保持间接带隙的特征, 且禁带宽度呈现线性下降的趋势. 通过对单层二硫化钼晶体态密度和投影电荷密度的进一步分析, 揭示了单层二硫化钼晶体能带变化的原因.

关键词: 二硫化钼, 应变, 能带, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

1 引言

近年来, 过渡金属层状二元化合物因具有良好的光、电、润滑、催化等性能引起人们的广泛关注, 特别对单层过渡金属二元化合物 (如二硫化钼) 的研究越来越多^[1-3]. 二硫化钼 (MoS_2) 由于其二维超薄的原子层结构而具有独特的光学和电学特性. MoS_2 的化学稳定性和热稳定性良好, 比表面积大, 表面活性高. 由于结构的特殊性, 使其在电子探针^[4]、固体润滑剂^[5]、多相催化剂^[6,7]、电化学储氢^[8]、以及电化学储锂^[9]等方面获得广泛的研究. 最近, 利用单层 MoS_2 作为通道材料制造出了具有高电流开关比 (1×10^8) 和电子迁移率 ($\sim 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 的超低待机功耗场效应管^[10].

MoS_2 晶体是禁带宽度为 1.29 eV 的间接带隙半导体^[11], 而单层 MoS_2 膜具有禁带宽度为 1.8 eV 的直接带隙半导体^[12]. MoS_2 材料是一种典型的层状结构材料, 每个 MoS_2 单层都是由一层 Mo 原子和上下两层 S 原子堆积而成, 层与层之间的间距为 6.15 \AA ^[13]. 在单层内, Mo 和 S 原子之间形成共价键, 因此单层结构非常稳定. 层与层之间以范德华力结合, 因此, MoS_2 层状结构使其具有类似于石墨的润滑性能. Kuc 等^[14]研究了 MoS_2 层间的相

互作用对其能带结构的影响, 研究发现层的数量越少, 带隙越大, 当 MoS_2 晶体变为单层时, 其能带变为直接带隙.

由于单层 MoS_2 和其体材料电子结构性能的差异, MoS_2 体材料是间接带隙半导体, 而单层材料是直接带隙半导体^[14]. 这种差异的来源, 显然是由于层与层之间的弱范德华力作用引起的. 因此, 我们可以推测, 单层 MoS_2 的电子结构, 很容易受到外界的因素发生改变, 从而可以作为一种典型的可调控能带结构的范例. 然而, 现有的研究, 对单层 MoS_2 的电子结构的探讨还比较粗浅, 对其带隙结构容易发生改变的物理原因尚不清楚. 为此, 本文将通过第一性原理计算, 分析单层 MoS_2 能带结构形成的物理机理, 并通过拉应力来实现对其电子结构的调控. 计算结果表明拉应力对单层 MoS_2 的电子能带结构的影响非常明显, 在一个微小的拉应变下 (0.5%) MoS_2 的能带结构便由直接带隙转变为间接带隙. 通过对单层 MoS_2 晶体态密度和投影电荷密度的计算, 我们进一步分析了单层 MoS_2 晶体能带变化的原因.

2 计算模型和方法

本文工作使用基于密度泛函理论的第一性

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904054) 和江西省自然科学基金 (批准号: 2009GQW008, 2010GZW0028) 资助的课题.

[†] E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

原理 VASP(Vienna *ab-initio* Simulation Package) 软件包完成计算. 选择广义梯度近似平面波赝势方法, 结合 PBE 交换关联势^[15], 原子实和价电子之间的相互作用通过缀加波投影波方法 (projector-augmented wave method, PAW) 赝势来描述. 我们选取了 $1 \times 1 \times 1$ 的单胞, 计算采用的平面波截断能为 $E_{\text{cut}} = 550 \text{ eV}$, k 点网格数为 $40 \times 40 \times 1$. 晶胞内所有原子进行了完全弛豫, 弛豫收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 原子间的相互作用力不超过 0.01 eV/\AA . 然后, 分别在 a_1, a_2 方向施加拉应力, 导致的晶格应变 (ϵ) 定义为晶格常数的变化量 ($\Delta\alpha$) 与晶格常数 (α) 之比 (即 $\epsilon = \Delta\alpha/\alpha$), 这一过程是通过直接改变其晶格常数实现的. 加应力后对晶胞内的所有原子也进行了同样标准的完全弛豫.

首先对单层晶胞结构进行了优化, 优化后的结构如图 1 所示. Mo 与 S 的键长为 2.413 \AA , S—Mo—S 键角为 82.5° , 与 Li 等的计算结果相符^[16]. 优化后的晶格常数为 3.181 \AA , 与 Wilson 等^[17] 的实验值 3.160 \AA 比较接近.

3 结果及讨论

图 2 是不同拉应力下单层 MoS₂ 的能带结构, 从能带结构上可以看出, 当没有施加任何应力时,

MoS₂ 的能带是一个直接带隙, 价带最高点和导带最低点均为 K 点, 如图 2(a) 所示, 其禁带宽度为 1.68 eV (参看图 3 所示), 与 1.74 eV ^[18] 的实验结果比较接近. 当在层内施加 0.5% 的应变的时候, 导带的最低点还是在 K 点, 但价带的最高点由 K 点转移到了 Γ 点, 因此单层 MoS₂ 的能带就由直接带隙变为间接带隙, 由图 3 可知, 其禁带宽度由 1.68 eV 变成了 1.58 eV . 随着应力的继续增加, 能带结构一直保持间接带隙特点, 如图 2(b)—2(f) 所示, 禁带宽度随应力线性从 1.68 eV 下降到 1.03 eV .

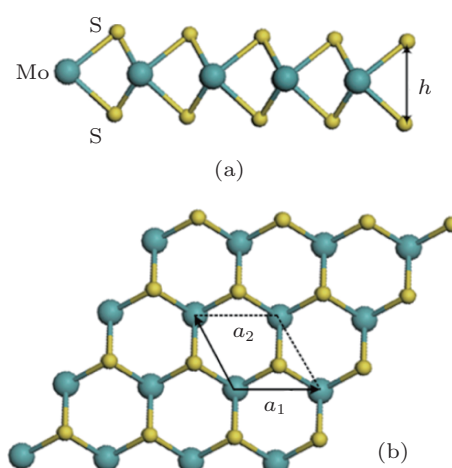


图 1 单层 MoS₂ 的晶体结构 (a) 侧视图;(b) 顶视图 (其中大、小球分别为 Mo 和 S 原子)

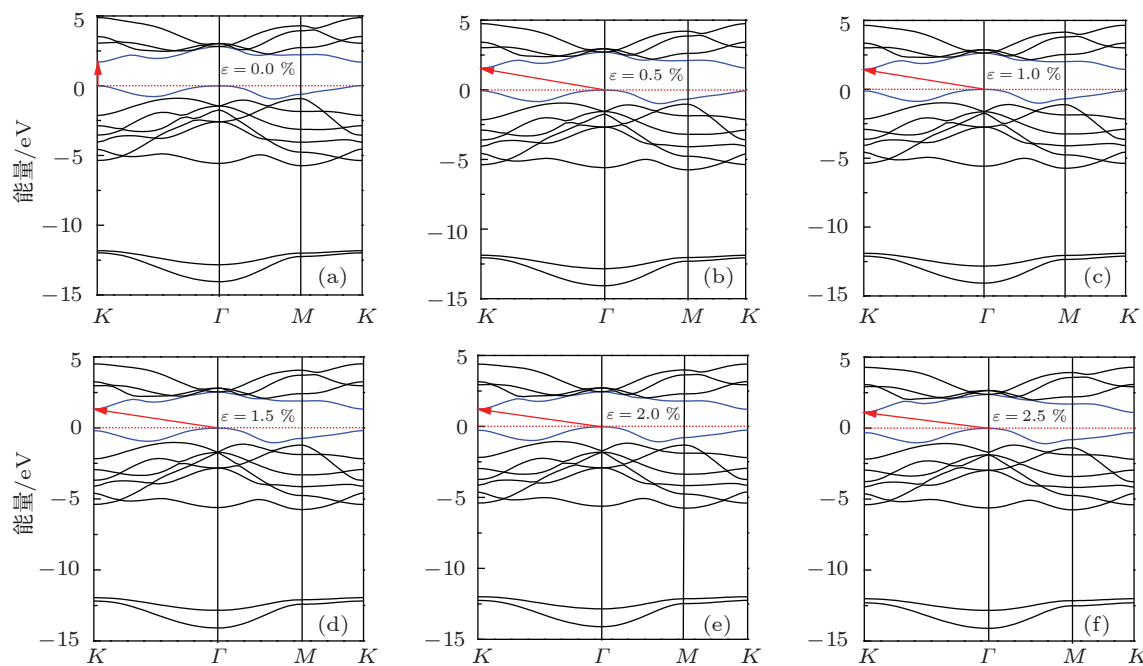


图 2 不同应变下 MoS₂ 的能带结构 (费米能级取为 0 eV) (a) $\epsilon = 0.0\%$; (b) $\epsilon = 0.5\%$; (c) $\epsilon = 1.0\%$; (d) $\epsilon = 1.5\%$; (e) $\epsilon = 2.0\%$; (f) $\epsilon = 2.5\%$

从图 2 可以看出, 造成单层 MoS₂ 能带由直接带隙变为间接带隙的原因是最高价带的能量最高点由 *K* 点变为 Γ 点, 为了进一步清楚地显示这一点, 图 3 还给出了最高价带上 Γ 点与 *K* 点能量差值的曲线. 该曲线显示了随着应变的增加 (在 0—3% 之间), 其差值从 -0.02 eV 线性增加到 0.35 eV.

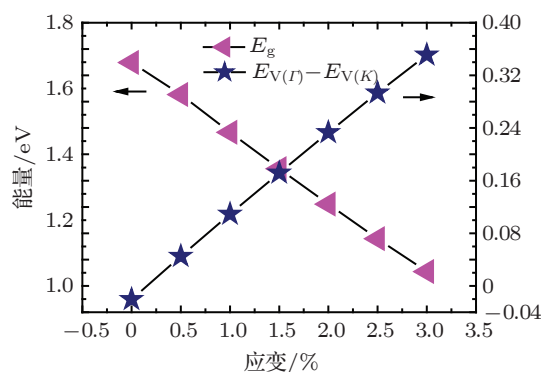


图 3 不同应变下 MoS₂ 的禁带宽度 (E_g) 以及最高价带上 Γ 点与 *K* 点能量差值 ($E_{V(\Gamma)} - E_{V(K)}$)

为了进一步分析其能带变化的原因, 图 4 给出了最高价带 (VBM) 上 Γ 点与 *K* 点的能量随应力增加的变化情况. 从图 4 可以看出, 最高价带的 Γ 点的绝对能量随应力变化很小, 仅从 -2.29 eV 缓慢上升到 -2.26 eV, 而 *K* 点的绝对能量由 -2.27 eV 下降到 -2.61 eV, 变化非常明显. 这些结果表明: 造成能带结构发生转变的根本原因在于布里渊区中不同 *K* 点的本征能量对压力的敏感程度不同. 这种不同 *K* 点的本征能量对压力的关系, 与应力对原子位置弛豫的影响有关. 应力影响了原子之间的相对位置, 从而影响了原子与原子之间的成键性质和强度, 进而导致能带结构发生改变.

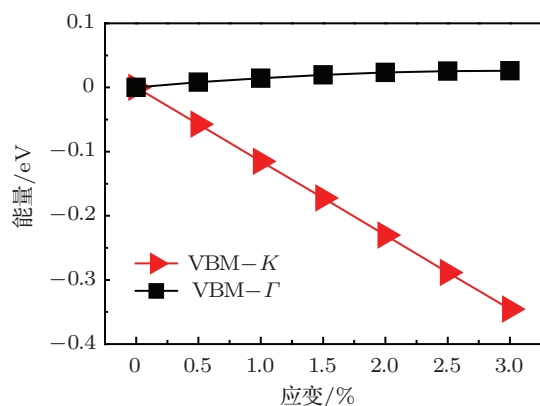


图 4 不同应变下 MoS₂ 最高价带上 Γ 点与 *K* 点的能量

为了进一步分析拉应力对 *K* 点和 Γ 点的本征能量的影响, 我们有必要对单层 MoS₂ 中原子成键

性质进行详细的分析. 图 5 给出了单层 MoS₂ 的轨道投影态密度, 用于描述硫原子和钼原子的不同轨道对单层 MoS₂ 的电子结构的贡献. 从图中可以看出, 硫原子的 *s* 轨道主要存在于 -14—-12 eV 上, 这与 Lebègue 等的计算结果一致 [3]. 钼原子的 *d* 轨道电子和硫原子的 *p* 轨道电子形成了很强的共价键作用. 在能级从 -6 eV 到 -1 eV 的范围内, 钼原子的 *d* 轨道和硫原子的 *p* 轨道态密度的形状非常相似, 表明两者之间共用电子程度很高, 这对应的是钼原子的 *d* 轨道和硫原子的 *p* 轨道间形成的类似于 σ 键的相互作用. 在 -1 eV 到 Fermi 能级范围内, 虽然钼原子的 *d* 轨道电子对态密度的贡献占主导, 但硫原子的 *p* 轨道也有部分贡献, 这对应于钼原子的 *d* 轨道和硫原子的 *p* 轨道间形成的强度较弱的类似于 π 键的相互作用. 我们研究发现, 正是由于这种类 π 键的作用对应力的敏感程度很高, 导致了应力对其能带结构的影响很大.

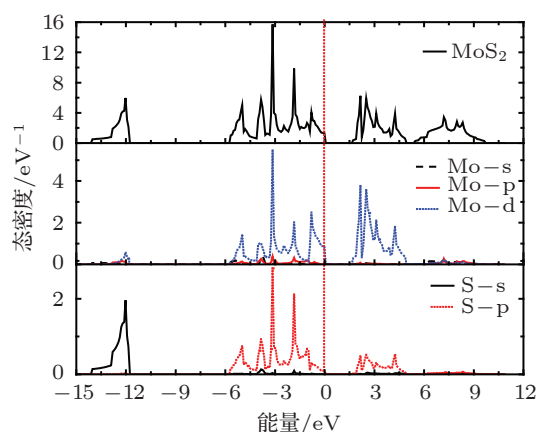


图 5 MoS₂ 的总态密度及 Mo, S 原子分轨道态密度图

为了形象描述这种类 π 键的作用, 图 6 画出了价带顶上 *K* 点与 Γ 点的投影电荷密度 (band decomposed charge density), 其等值面取 $0.04e/\text{\AA}^3$. 其性质相当于不考虑相位因素的电子波函数, 因此能够相应描述电子间的成键作用. 当拉应力线性增加时, S 和 Mo 的原子间距 *d* 由 2.413 \AA 增加到 2.435 \AA (如表 1 所示), 这造成了钼原子的 *d* 轨道电子和硫原子的 *p* 轨道电子之间形成的 σ 键变弱, 对应于 -6 eV 到 -1 eV 的范围内的能带色散稍有减小, 对应体系的总能量上升. 在拉应力作用后, 为降低体系能量, 原子间将发生较大的弛豫以弥补拉应力造成的 S 和 Mo 之间被应力拉大的距离, 因此弛豫的作用使得 S 层和 Mo 层间的距离被拉近, *h*/2 由 1.546 \AA 单调下降到 1.533 \AA (如表 1 所示). 这造成在垂直于原子层的平面内, S 和 Mo 之间的接触

面积增大,从而导致钼原子的 d 轨道电子和硫原子的 p 轨道电子间的类 π 键的强度将明显增大. 由图 6(a), (c) 可知, 在 K 点附近能带本征值受这种类 π 键影响很大, 拉应力增大后, 其能量明显降低 (如图 4 所示). 与此相反, 在价带顶的 Γ 点的能态, 主要由 Mo- dz^2 轨道的贡献, 这由图 6(b) 可以清楚的看出. 非常有趣的是, Mo- dz^2 轨道的局域化

程度很高, 和孤立原子的 dz^2 轨道类似, 电子活性很高, 是整个体系中的最高占据态. 同时, 由于这种近似于孤立原子轨道的特性, 拉应力对其能级改变很小. 随着应力增大, Mo 原子之间距离增大, 这种局域化程度变的更明显, 因此其能量随着应力的增加稍有增加.

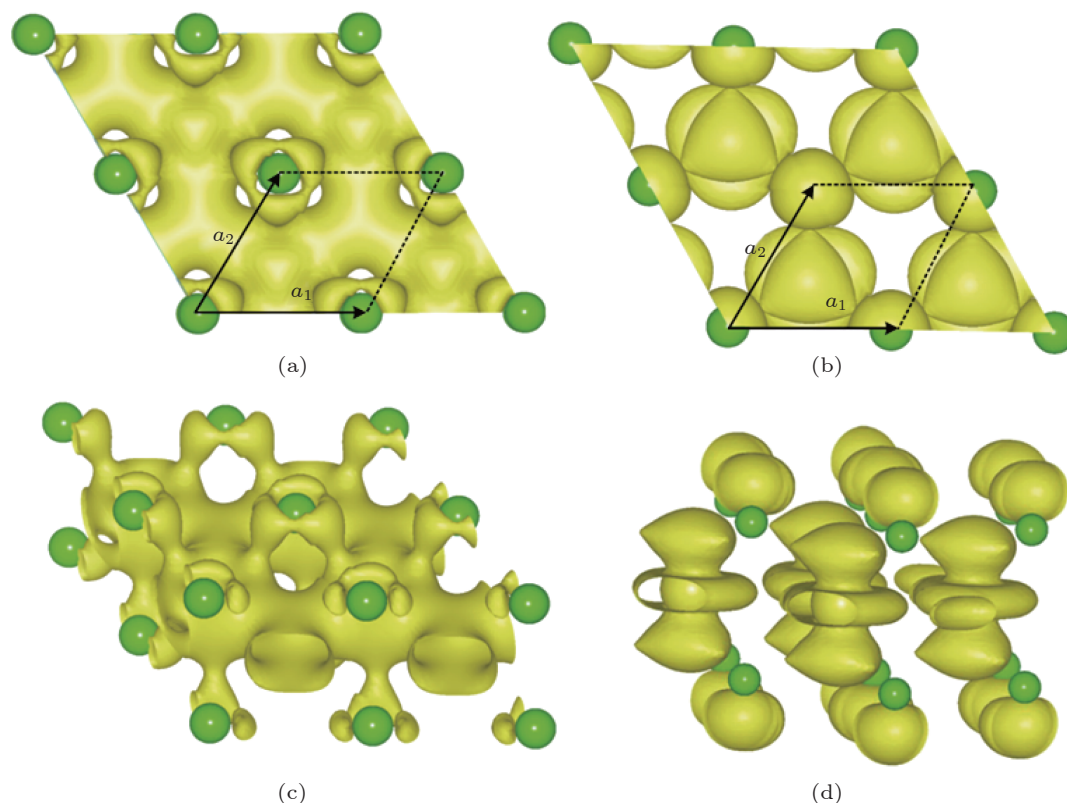


图 6 最高价带上 K 点与 Γ 点在无应力作用下的投影电荷密度图 (a) K 点顶视图; (b) Γ 点的顶视图; (c) K 点侧视图; (d) Γ 点的侧视图

表 1 应变和 MoS_2 的结构特性. ϵ 为晶格应变, $h/2$ 为 S 层和 Mo 层的层间距 (如图 1 所示), d 为 S 与 Mo 之间的键长

$\epsilon/\%$	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$(h/2)/\text{\AA}$	1.564	1.559	1.553	1.548	1.543	1.538	1.533
$d/\text{\AA}$	2.413	2.416	2.420	2.423	2.427	2.431	2.435

4 结论

本文采用第一性原理的密度泛函理论研究了拉应力对单层 MoS_2 电子能带结构的影响. 计算结果表明, 应力对单层 MoS_2 的能带结构影响很

强. 在单层 MoS_2 的 a_1, a_2 方向上均匀施加拉应变为 0.5% 时, 其能带就由直接带隙变为间接带隙, 并且其禁带宽度随着应力的增加线性下降. 为了进一步分析其变化的原因, 我们分别计算了未加应变时单层 MoS_2 的轨道投影态密度和最高价带上 Γ 点与 K 点的投影电荷密度. 态密度和电荷密度的计算结果表明, 引起最高价带上 K 点位置下降的原因是在 K 点附近钼原子的 d 轨道电子和硫原子的 p 轨道电子产生了很强的相互作用, 形成了一种类 π 键, 拉应力对该键的影响很大, 故 K 点能量下降. 在价带顶的 Γ 点上主要是处于同一平面内的钼原子的局域 dz^2 轨道的贡献, 因此应力对它的影响不明显, 故其能量随着应力的增加变化不大.

- [1] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, Bergin S D, King P J, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith R J 2011 *Materials. Science* **331** 568
- [2] Chang K, Chen W 2011 *Chem. Commun.* **47** 4252
- [3] Lebègue S, Eriksson O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115409
- [4] Homyonfer M, Alperson B, Rosenberg Y 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 2693
- [5] Rapport L, Bilik Y, Homyonfer M 1997 *Nature* **387** 791.
- [6] Mdleni M M, Hyeon T, Suslick K S 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6189
- [7] Hu Y J, Lin Z D, Wang C H, Xie K 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 1447 (in Chinese) [胡永军, 林彰达, 王昌衡, 谢侃 1986 物理学报 **35** 1447]
- [8] Chen J, Kuriyama N, Yuan H T 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11813
- [9] Dominko R, Arcon D, Mrzel A 2002 *Adv. Mater.* **14** 1591
- [10] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [11] Kin F, Chang G L, Tony F H 2010 *Phys. Rev. L* **105** 136805
- [12] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [13] Jacopo B, Duncan T L, Alexander, Andras K 2011 *Nano Lett.* **11** 5148
- [14] Kuc A, Zibouch N E, Heine T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245213
- [15] Xu B, Pan B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6526 (in Chinese) [徐波, 潘必才 2008 物理学报 **57** 6526]
- [16] Li Y, Zhou Z, Zhang S, Chen Z 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16739
- [17] Wilson J A, Yoffe A D 1969 *Adv. Phys.* **18** 193
- [18] Kam K K, Parkinson B A 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 463

The effect of strain on band structure of single-layer MoS₂: an ab initio study*

Wu Mu-Sheng Xu Bo[†] Liu Gang Ouyang Chu-Ying

(College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang, Jiangxi 330022, China)

(Received 31 March 2012; revised manuscript received 5 June 2012)

Abstract

We study the electronic properties of single-layer MoS₂ with biaxial tensile strain by using an ab initio method of plane wave potential technique based on the density function theory. Our results show that a small tensile strain (0.5%) will result in the transition from direct to indirect gap for single-layer MoS₂. With the increase of strain, the feature of the indirect gap can be preserved but the gap decreases linearly. Based on the further analysis of the density of states and the projected charge density for single-layer MoS₂, the reason of the change of band structure is revealed.

Keywords: MoS₂, strain, band structure, ab initio

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904054), and the Jiangxi Natural Science Foundation (Grant Nos. 2009GQW008, 2010GZW0028).

[†] E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn