

Cr 和 W 掺杂的单层 MoS₂ 电子结构的 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 8 月 7 日收到; 2012 年 9 月 8 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 Cr 和 W 掺杂对单层二硫化钼 (MoS₂) 晶体的电子结构性质的影响. 计算结果表明: 当掺杂浓度较高时, W 对 MoS₂ 的能带结构几乎没有影响, 而 Cr 的掺杂则影响很大, 表现为能带由直接带隙变为间接带隙, 且禁带宽度减小. 通过进一步分析, 得出应力的产生是导致 Cr 掺杂的 MoS₂ 电子结构变化的最直接的原因.

关键词: 二硫化钼, 掺杂, 电子结构, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 73.20.-f

DOI: 10.7498/aps.62.037103

1 引言

近来, 过渡金属氧化物和硫化物 (MX_2 , M : 过渡金属; X : 硫属原子) 引起越来越多的研究人员重视, 成为非常热门的材料种类. MX_2 材料具有良好的光、电、润滑、催化等性能, 在氧化物超导体^[1]、半金属磁体^[2]、润滑剂^[3]、催化剂的氧化还原反应^[4]和太阳能转换器^[5]等方面应用非常广泛. 二硫化钼 (MoS₂) 作为一种过渡金属硫化物半导体材料一直受到了人们的关注. MoS₂ 的化学稳定性和热稳定性良好, 比表面积大, 表面活性高, 具有独特的物理和化学特性^[6-10], 在催化^[11]、润滑^[12]、电化学储锂^[13]等方面都有着广泛的应用前景. 最近, 利用单层 MoS₂ 作为通道材料制造出了具有高电流开关比 (1×10^8) 和高电子迁移率 ($\sim 200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的超低待机功耗场效应管^[14].

MoS₂ 材料是一种典型的层状结构材料, 每个 MoS₂ 单层都由一层 Mo 原子和上下两层 S 原子堆积而成, Mo 和 S 原子之间形成共价键, 因此单层结构非常稳定, 层与层之间通过弱的范德华相

互作用结合^[6]. MoS₂ 块体材料是一个禁带宽度为 1.29 eV^[11] 的间接带隙半导体, 而单层 MoS₂ 则为禁带宽度为 1.8 eV 的直接带隙半导体^[15]. 这种随着层数减少引起的带隙由间接到直接的转变^[16] 导致了单层 MoS₂ 发光强度的增加^[17,18].

由于 MoS₂ 材料在纳米电子^[19-21] 和光子器件^[22-24] 上有着潜在的应用, 因此它的能带结构对于其应用有着直接的影响. 为了能够调控 MoS₂ 的电子结构, 掺杂是一种重要的方法. 尽管已有文献对 WS₂, NbS₂ 等多种二硫化化合物的结构和电子特性进行了报道^[25], 但目前对 Cr, W 等与 Mo 同族的元素掺杂的 MoS₂ 的报道还未见到. 为此, 本文将通过第一性原理计算, 研究单层 MoS₂ 掺杂 Cr, W 后其电子结构的变化情况, 并分析影响其能带变化的物理机理. 我们的计算结果表明: 单层 MoS₂ 内掺入 Cr 原子后, 其能带结构发生明显的变化, 由直接带隙变为间接带隙; 而掺入 W 后能带结构基本没有变化. 通过进一步的分析, 我们发现 Cr 掺杂后所产生的应力是导致能带结构由直接带隙变为间接带隙的原因.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904054)、江西省自然科学基金 (批准号: 2009GQW008, 2010GZWX0028)、江西省光电子与通信重点实验室 (江西师范大学) 和江西师范大学青年英才培育资助计划资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

2 计算模型和方法

几何结构优化和电子结构的计算采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP (vienna *ab-initio* simulation package) 软件包完成. 原子实和价电子之间的相互作用通过缀加投影波方法 (projector-augmented wave method, PAW) 赝势来描述. 平面波截断能量为 550 eV. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE^[26] 方案处理. 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack^[27,28] 方法产生. 对所有原子进行完全弛豫, 收敛判据为每个原子受力小于 0.01 eV/Å.

本文所研究的对象是单层 MoS₂ 晶体. 优化的晶格常数为 3.181 Å, 这与 Wilson 等^[29] 报道的实验值 3.160 Å 符合. 首先, 选取了 2 × 2 × 1 的 MoS₂ 元胞 (如图 1(a) 所示); 然后, 在此元胞中将一个 Mo 原子用 Cr 原子或 W 原子替换, 形成 Cr 和 W 掺杂的 MoS₂, 如图 1(c), (d) 所示. 这一模型所对应的金属原子掺杂浓度为 25%. 在考虑不同晶胞大小对 MoS₂ 电子结构影响的时候, 分别采用了 3 × 3 × 1, 4 × 4 × 1, 5 × 5 × 1 的元胞, 掺杂过程也是通过将元胞中的 Mo 原子用 Cr 或 W 原子替换来实现的, 对应的掺杂浓度分别为 11%, 6% 和 4%.

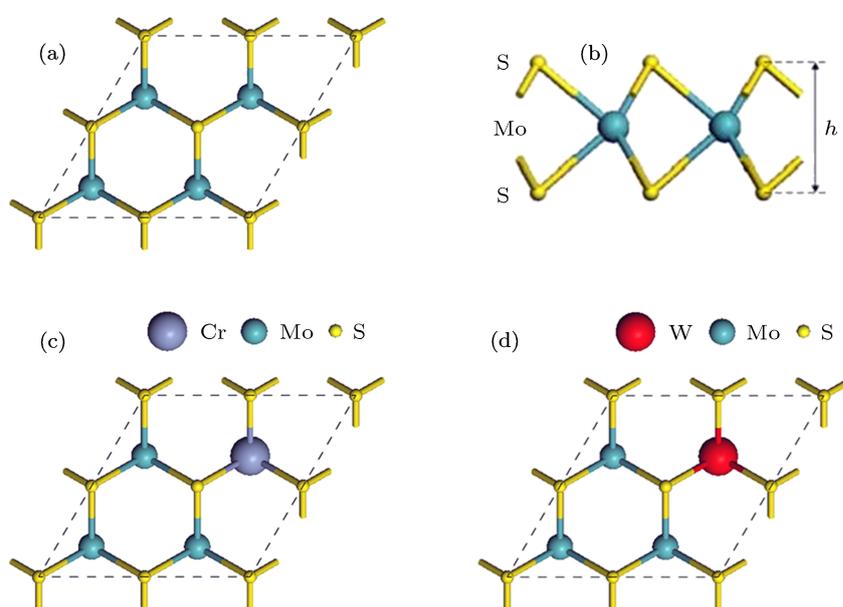


图1 MoS₂ 的晶体结构 (a) 未掺杂的 MoS₂ 晶胞俯视图; (b) 未掺杂的 MoS₂ 晶胞侧视图; (c) Cr 掺杂的 MoS₂ 晶胞俯视图; (d) W 掺杂的 MoS₂ 晶胞俯视图

3 结果与讨论

对于未掺杂的与 Cr 和 W 掺杂的 MoS₂ 优化后的结构参数如表 1 所列. 在未掺杂的 MoS₂ 中, Mo 与 S 的键长为 2.413 Å, S-Mo-S 键角为 82.493°, 与 Li 等人的计算结果相符^[30]. 在 Cr 掺杂的结构中, Cr—S 键长为 2.334 Å, 比未掺杂的 MoS₂ 结构中的 Mo—S 键长小, 而 W 掺杂的 MoS₂ 晶胞中的 W—S 键长 (2.411 Å) 则与未掺杂的 MoS₂ 晶胞中的 Mo—S 键长相差不多. 通常, 原子与原子之间的键长与其原子共价半径是有着密切联系的. 从元素周期表中可以发现, Cr 的原子共价半径为 1.17 Å, 而

Mo 和 W 的原子共价半径分别为 1.29 和 1.30 Å. 因此, 共价半径小的 Cr 原子形成了键长小的 Cr—S 键, 然而, 尽管 Mo 和 W 原子分属不同的元素周期, 但由于它们具有相当的共价半径, 所以形成了键长相当的 Mo—S 键和 W—S 键. 从键角上看, 掺杂后的 S—M—S ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 键角都要略微小于 S—Mo—S 的值.

图 2 是未掺杂的与 Cr 和 W 掺杂的单层 MoS₂ 的能带结构. 从能带结构上可以看出, 未掺杂时, MoS₂ 的能带是直接带隙, 价带的最高点 (VBM) 和导带的最低点 (CBM) 均位于 *K* 点, 如图 2(a) 所示, 禁带宽度为 1.679 eV, 与 1.740 eV^[31] 的实验值接近.

对于 W 掺杂的单层 MoS₂, 能带结构同样为直接带隙, 价带的最高点和导带的最低点仍位于 K 点, 如图 2(b) 所示, 其禁带宽度为 1.686 eV (见表 2), 与未掺杂的 MoS₂ 晶体的能带非常接近. 与前两种情况不同的是, Cr 掺杂的 MoS₂ 的能带为间接带隙, 价带的最高点位于 Γ 点, 导带的最低点位于 K 点, 如图 2(c) 所示, 其禁带宽度为 1.149 eV, 较未掺杂的 MoS₂ 结构的能带小约 0.53 eV. Cr, Mo, W 同属 VI B 族的元素, 它们具有相似的最外层的电子排布, 为何会有这样的差别? 结合前面的结构参数, 发现, 对

于键长相当的 Mo—S 键与 W—S 键, 它们所对应的未掺杂的与 W 掺杂的 MoS₂ 具有相同的能带结构, 而 Cr 掺杂的 MoS₂ 能带结构差别很大, 与之对应的结构参数也有很大的变化. 因此, 我们分析是结构的变化导致了电子结构的变化. 考虑到 Cr 掺杂之后, Cr—S 键长明显变小, 显然会产生局部应力, 并最终导致整个晶格受到应力. Yun 等 [32] 的研究表明, MoS₂ 在受到外应力的时候, 能够从直接带隙转变为间接带隙.

表 1 未掺杂和掺杂的 $2 \times 2 \times 1$ 的 MoS₂ 晶胞弛豫后的晶格结构, X 分别代表 Mo 原子, Cr 原子或 W 原子; d 表示 X—S 键长 (单位 Å); θ 表示 X—M—X 的键角 (单位 °)

类型	$d_{X-S}/\text{Å}$			$\theta(X-M-X)/(^{\circ})$		
	d_{Mo-S}	d_{Cr-S}	d_{W-S}	S-Mo-S	S-Cr-S	S-W-S
MoS ₂	2.413	—	—	82.493	—	—
Cr 掺杂 MoS ₂	2.411	2.334	—	82.593	82.334	—
W 掺杂 MoS ₂	2.414	—	2.411	82.475	—	82.375

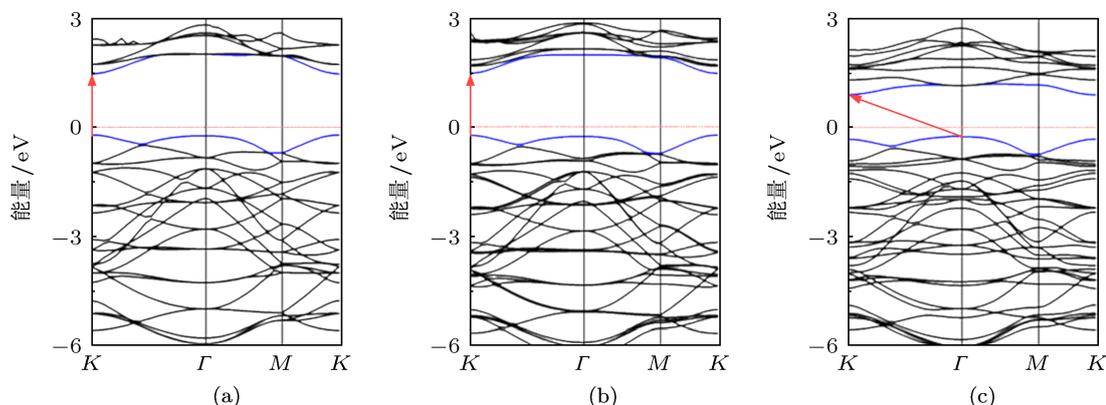


图 2 不同掺杂下 MoS₂ 的能带结构, 费米能级取为 0 eV (a) 未掺杂的 MoS₂ 能带结构; (b) W 掺杂的 MoS₂ 能带结构; (c) Cr 掺杂的 MoS₂ 能带结构

表 2 不同掺杂原子下 MoS₂ 的外部压强和禁带宽度

材料类型	压强/GPa	禁带宽度 (E_g)/eV	能带带隙
MoS ₂	0.039	1.679	直接
Cr 掺杂的 MoS ₂	-0.512	1.149	间接
W 掺杂的 MoS ₂	0.052	1.686	直接

为了证实这一结果, 我们列出了未掺杂的、Cr 掺杂的和 W 掺杂的 MoS₂ 晶胞在结构优化之后所受的外部压强, 如表 2 所列. 从表 2 中的数据可知, Cr 掺杂的 MoS₂ 晶胞内部所受的外部压强最大, 为 -0.512 GPa. 负值表示所受的应力为张应力. 未掺

杂的 MoS₂ 晶胞和 W 掺杂的 MoS₂ 晶胞所受的外部压强分别为 0.039 GPa 和 0.052 GPa, 远远小于 Cr 掺杂的情况. 因此, 我们对 Cr 掺杂的 MoS₂ 晶胞的晶格常数 a 进行优化, 使得外部压强尽可能减少. 我们让晶格常数从 6.362 Å 递减到 6.282 Å, 每减小 0.25% 优化一次结构, 体系能量最低时对应的晶格常数为 6.298 Å. 图 3 给出了不同晶格常数下, 晶胞所受的外部压强. 当 a 为 6.298 Å 时, 所受外部压强最小, 为 0.013 GPa. 针对所受外部压强最小的体系, 我们计算了其能带结构, 结果如图 4 所示. 从图 4 可知, 能带从最初的间接带隙转变成了直接带隙,

价带的最高点和导带的最低点均位于 K 点.

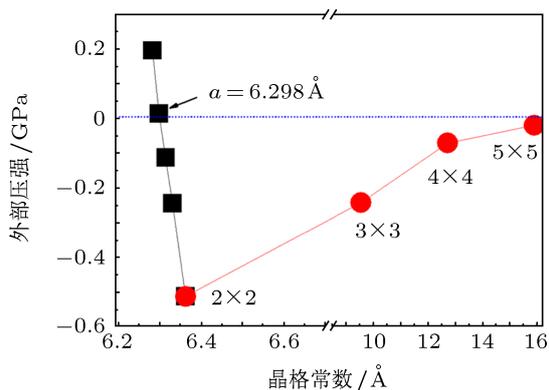


图3 不同尺寸和不同晶格常数的晶胞所受的外部压强 矩形点表示同一晶胞的不同晶格常数; 实心圆点表示不同晶胞大小

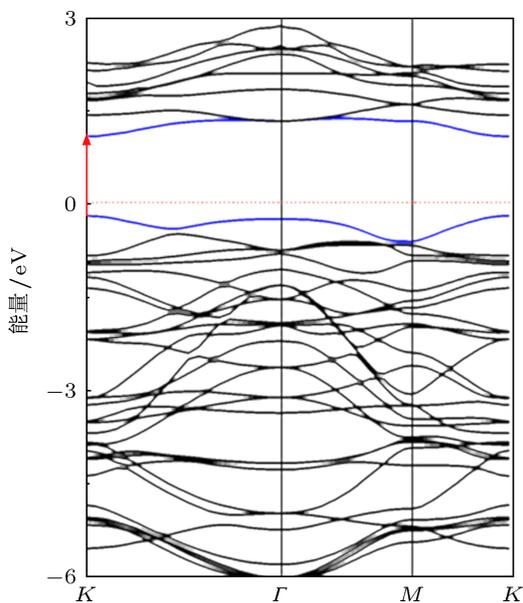


图4 晶格常数 $a = 6.298 \text{ \AA}$ 的 Cr 掺杂的 MoS₂ 的能带结构

考虑到在 $2 \times 2 \times 1$ 的晶胞中掺杂一个 Cr 原

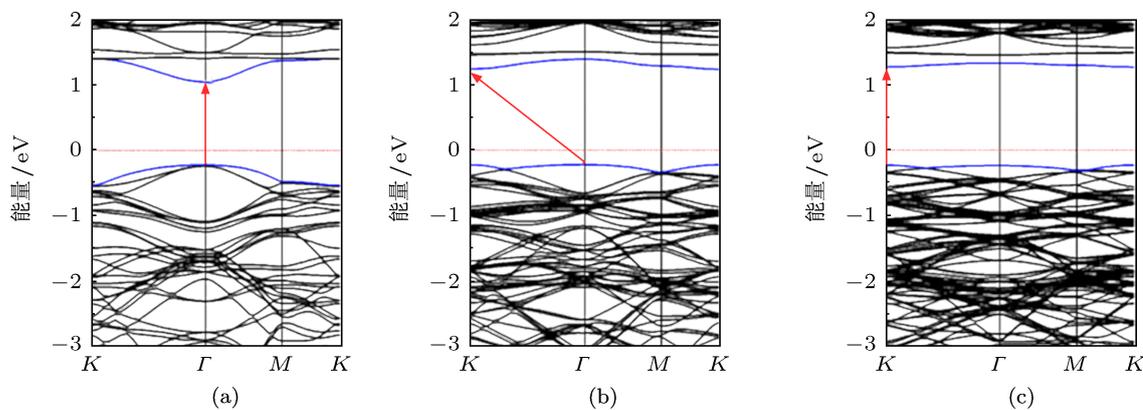


图5 不同晶胞大小的 Cr 掺杂 MoS₂ 的能带结构 (a) 掺杂浓度为 11%; (b) 掺杂浓度为 6%; (c) 掺杂浓度为 4%

子所得到的金属原子掺杂浓度比较高, 为 25%. 进一步地, 减少了掺杂浓度, 在 $3 \times 3 \times 1$, $4 \times 4 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$ 的 MoS₂ 元胞中分别掺入一个 Cr 原子, 对应的掺杂浓度分别为 11%, 6% 和 4%. 通过结构优化, 我们得到了不同 Cr 掺杂浓度下晶胞所受的外部压强, 如图 3 所示. 首先, Cr 掺杂的结果都使得晶格受到张应力的影响, 即得到的外部压强均为负值. 其次, 随着 Cr 掺杂浓度由 11% 下降到 4%, 其所受的外部压强绝对值从 0.242 GPa 下降到 0.020 GPa. 因此, 掺杂浓度的减少意味着外部压强的减少. 在相同条件下同样计算其能带, 结果如图 5 所示. 从图 5 可知, 当 Cr 掺杂浓度为 11% 时, 能带为直接带隙, 带隙为 1.269 eV, 价带的最高点和导带的最低点均位于 Γ 点, 如图 5(a) 所示; 当 Cr 掺杂浓度为 6% 时, 能带为间接带隙, 带隙为 1.453 eV, 价带的最高点位于 Γ 点, 导带的最低点位于 K 点, 如图 5(b) 所示; 而当 Cr 掺杂浓度降为 4% 时, 其能带为直接带隙, 带隙为 1.495 eV, 价带能量最高点和导带能量最低点位于 K 点, 如图 5(c) 所示. 结合所有的 Cr 掺杂浓度的计算结果可以看出, 随着 Cr 的掺杂浓度的减少 (即外部压强的逐渐减少), 能带结构是从间接带隙转变为直接带隙, 而且带隙在逐渐增加. 值得注意的是, Cr 掺杂浓度为 11% 时, 其能带为直接带隙, 与我们所推断出来的间接带隙的结果不同. 分析原因, 我们认为是能带折叠引起的. 由于导带的最低点在所有大小的晶格中都位于 K 点 $(-1/3, 2/3, 0)$, 而对于 $3 \times 3 \times 1$ 的晶格, 晶胞的扩大将导致能带发生折叠, 从而使得 $1 \times 1 \times 1$ 元胞中的 K 点与 Γ 点重合, 而对于其他的非 3 的整数倍的超元胞, 能带的折叠不会使得 K 点与 Γ 点重合, 因此导带的最低点都位于 K 点.

虽然我们只研究了 Cr 和 W 的掺杂对 MoS₂ 电子结构的影响,但结果却具有一定的普适性. 原子的掺杂只要在单层的 MoS₂ 晶格中产生了一定的应力,那么掺杂后体系的能带就有可能发生很大的变化,这主要体现在直接带隙到间接带隙的转变,以及禁带宽度的减小. 我们的工作为以后 MoS₂ 及其相关材料的制备提供了必要的参考.

4 结论

本文将通过第一性原理计算,研究单层 MoS₂

掺杂 Cr, W 后其电子结构的变化情况,并分析影响其能带变化的物理机理. 计算结果表明: W 的掺杂对 MoS₂ 的能带结构几乎没有影响,而 Cr 的掺杂对 MoS₂ 的能带结构影响很大. 单层 MoS₂ 内掺入 Cr 原子后,其能带由直接带隙变为间接带隙,且禁带宽度减小. 通过优化晶格常数和扩大元胞尺寸的方法,我们证实了 Cr 掺杂后所产生的应力是导致能带结构由直接带隙变为间接带隙的直接原因.

- [1] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E, Izumi F, Dilanian R, Sasaki T 2003 *Nature* **422** 53
- [2] Shishidou T, Freeman A, Asah R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 180401
- [3] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X Z, Berger H, Carpick R W, Hone J 2010 *Science* **328** 76
- [4] Reed C A, Cheung S K 1977 *Proceedings of the National Academy of Sciences* **74** 1780
- [5] Puthussery J, Seefeld S, Berry N, Gibbs M, Law M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 716
- [6] Bromley R A, Yoffe A D, Murray R B 1972 *J. Phys. C* **5** 759
- [7] Mattheis L F 1973 *Phys. Rev. Lett.* **30** 784
- [8] Coehoorn R, Haas C, Degroot R A 1987 *Phys. Rev. B* **35** 6203
- [9] Li T S, Galli G L 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 16192
- [10] Lebegue S, Eriksson O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115409
- [11] Mdleni M M, Hyeon T, Suslick K S 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6189
- [12] Rapport L, Bilik Y, Homyonfer M 1997 *Nature* **387** 791
- [13] Dominko R, Arcon D, Mrzel A 2002 *Adv. Mater.* **14** 1591
- [14] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [15] 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
- [16] Kuc A, Zibouche N, Heine T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245213
- [17] Korn T, Heydrich S, Hirmer M, Schmutzler J, Schuller C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102109
- [18] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [19] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotech* **6** 147
- [20] Li H, Yin Z, He Q, Li H, Huang X, Lu G, Fam D W H, Tok A I Y, Zhang Q, Zhang H 2012 *Small* **8** 63
- [21] Popov I, Seifert G, Tomanek D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 156802
- [22] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M 2011 *Nano Lett.* **11** 5111
- [23] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [24] Yin Z, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y, Sun Y, Lu G, Zhang Q, Chen X, Zhang H 2012 *Nano* **6** 74
- [25] Ding Y, Wang Y L, Ni J, Shi L, Shi S Q, Tang W H 2011 *Physica B* **406** 2254
- [26] 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]
- [27] Rao J P, Ouyang C Y, Lei M S, Jiang F Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 47105 (in Chinese) [饶建平, 欧阳楚英, 雷敏生, 江风益 2012 物理学报 **61** 47105]
- [28] Monkhorst H J, Pack J F 1979 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Wilson J A, Yoffe A D 1969 *Adv. Phys.* **18** 193
- [30] Li Y, Zhou Z, Zhang S, Chen Z 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16739
- [31] Kam K K, Parkinson B A 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 463
- [32] Yun W S, Han S W, Hong S C, Kim I G, Lee J D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 33305

First-principles study on the electronic structures of Cr- and W-doped single-layer MoS₂*

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

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

(Received 7 August 2012; revised manuscript received 8 September 2012)

Abstract

We study the electronic properties of Cr- and W-doped single-layer MoS₂ using an *abinitio* method according to the density functional theory. Our calculated results show the energy band structures of MoS₂ are significantly affected by Cr doping, but not by W doping at a high doping concentration. The effects of Cr doping manifest as the transition of energy band structure from direct to indirect, and the decrease of band gap. Our further analysis reveals that strain is the direct reason for the change of electronic structure in the Cr-doped MoS₂.

Keywords: MoS₂, doping, electronic structure, *abinitio*

PACS: 71.15.Mb, 73.20.-f

DOI: 10.7498/aps.62.037103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904054), Jiangxi Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2009GQW008, 2010GZW0028), Key Laboratory of Photoelectronics and Telecomm-unication of Jiangxi Province, China (Jiangxi Normal University) and Cultivating Youths of Outstanding Ability in Jiangxi Normal University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn