

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

张理勇 方粮 彭向阳

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS₂

Zhang Li-Yong Fang Liang Peng Xiang-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 127101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.127101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

Cr,Mo,Ni 在 γ -Fe(C) 中的键合性质及对相结构稳定性的影响

The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk γ -Fe(C)

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

稀土 (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 磁性及光催化活性的第一性原理研究

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE(La/Ce/Pr/Nd) doping anatase TiO₂

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究*

张理勇¹⁾²⁾ 方粮^{1)2)†} 彭向阳³⁾

1)(国防科学技术大学, 高性能计算国家重点实验室, 长沙 410072)

2)(国防科学技术大学计算机学院, 长沙 410072)

3)(湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411005)

(2016年1月13日收到; 2016年4月14日收到修改稿)

本文基于密度泛函的第一性原理, 并引入范德瓦耳斯力修正, 研究了单层二硫化钼 2H, 1T, ZT 三种相的电学性质及相变原理. 首先通过结构弛豫确定了三种相的几何结构, 能带和态密度计算证实 1T 相具有金属性质, ZT 相具有半导体性质, 带隙为 0.01 eV. 然后结合变形势理论计算了 2H 和 ZT 相的迁移率, ZT 相的迁移率高达 $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 进一步拓展了单层二硫化钼的应用范围. 最后通过对比三种相吸附锂原子结合能, 计算 2H-1T 相变能量曲线, 解释了引起二硫化钼相变的原因. 本文的研究结果将对单层二硫化钼实验制备表征以及相关光电器件性能分析提供重要参考.

关键词: 二硫化钼, 迁移率, 2H-1T 相变, 密度泛函理论

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.65.127101

1 引言

从 2004 年成功制备石墨烯以来, 二维层状纳米材料吸引了众多研究人员的广泛关注^[1,2]. 其中单层二硫化钼 (MoS_2) 在锂电池、柔性电子器件、光学器件、低功耗电子器件等方面都有巨大的应用前景^[3]. 单层二硫化钼是一种典型的层状过渡金属硫化物, 由三层原子层构成, 中间一层为钼原子层, 上下两层均为硫原子层, 钼原子与硫原子以共价键结合. 单层过渡金属硫化物过渡中金属组成不同, 晶格结构也不同. 二硫化钛 (TiS_2) 为 1T 相, 二硫化钼为 2H 相^[4].

二硫化钼晶体由若干层单层二硫化钼组成, 层间间距约为 0.65 nm, 层间存在弱的范德瓦耳斯力, 可以通过机械剥离的方法直接从二硫化钼晶体中剥离出单层二硫化钼^[5,6], 该单层二硫化钼具有 2H 相 (空间群, $P6_3/mmc$), 结构非常稳定, 光致发光

现象表明它是直接带隙半导体^[7], 用其制备的场效应晶体管电流开关比高达 10^{10} , 可应用于低功耗器件, 但是迁移率只有 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 无法制备高速电子器件^[8]. 因为机械剥离法制备单层二硫化钼具有纯度高、无杂质缺陷等优点, 所以其性质最能代表单层二硫化钼的本征性质. 也可以采用化学气相沉积^[9] 和分子束外延^[10] 等方法制备单层二硫化钼, 均得到 2H 相. 但是采取化学剥离法制备^[11] 却得到 1T 相 (空间群, $P\bar{3}m1$), 表现为金属性质, 进一步通过扫描透射电子显微镜表征发现, 1T 相纯度不高, 部分区域存在 2H 相和 ZT 相^[12]. ZT 相是在 1T 相基础上经局部扭曲变形得到, 虽然 ZT 相与 1T 相晶格结构差异并不大, 但是其具有的半导体性质却与 1T 相截然不同, ZT 相独特的能带结构可用于设计新型的纳米器件^[13]. ZT 相常常与 1T 相混合出现, 通过实验精确测定其迁移率等电子输运性质比较困难, 所以研究 ZT 相迁移率的相关文献较少.

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61332003)、国家自然科学基金 (批准号: 11274265) 和高性能计算国家重点实验室课题基金 (批准号: 201501-02) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lfang@nudt.edu.cn

1T相结构并不稳定, 经退火^[11]光照^[14]后转换为2H相. 虽然2H相结构稳定, 但是在一定外部条件, 比如热电子辐射^[15]、锂原子插入^[16]、应力等^[17]作用下也能改变2H相的结构, 使其转化为1T相. 对于实验中观察到的1T-2H相变现象, 有人采用密度泛函理论从原子级别解释了引起相变的原因^[18,19]. 但是他们的模拟计算没有考虑范德瓦耳斯力修正, 而范德瓦耳斯力在单层二硫化钼表面结合能计算中非常重要^[20].

本文以实验观测结果为基础, 采用密度泛函理论, 引入范德瓦耳斯力修正, 研究了单层二硫化钼三种相的几何结构及稳定性, 通过能带和态密度计算分析了三种相的电学性质, 结合变形势理论计算了2H相和ZT相的迁移率, 最后从原子级别分析了引起单层二硫化钼相变的原因.

2 模型与计算方法

几何结构优化和电子结构的计算采用基于平面波赝势方法的Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 软件包完成^[21,22]. 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^[23]. 平面波截断能量为400 eV. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似^[24], 并加入范德瓦耳斯力修正 (optimized Perdew-Burke-Ernzerhof-vdW, optPBE-vdW)^[25,26]. 布里渊区积分计算 K 点网格采用Monkhost-Pack方法产生^[27], 结构优化计算采用 $11 \times 11 \times 1$, 态密度计算采用 $19 \times 19 \times 1$. 在几何优化过程中, 对所有原子进行完全弛豫, 单个原子能量收敛精度为 10^{-5} eV, 每个原子受力小于 0.01 eV/Å. 为了避免 Z 轴方向原子之间的相互影响, 在 Z 轴方向上添加了大于 15 Å的真空层.

单层二硫化钼有三种比较稳定的相结构2H, 1T和ZT^[12], 分别在图2(a), 图3(a)和图4(a)中标出. 图1给出了2H相单层二硫化钼晶格结构及对应的第一布里渊区 (first Brillouin zone, FBZ). 图1(a)为单层二硫化钼晶格结构的顶视图, 其中粉红色小球为钼原子, 黄色小球为硫原子. 红色菱形区域是由一个钼原子和两个硫原子构成的初基原胞, \mathbf{a}_{hx} 和 \mathbf{a}_{hy} 是六角坐标上的晶格矢量. 绿色矩形区域是由两个钼原子和四个硫原子构成的超晶胞, \mathbf{a}_{ox} 和 \mathbf{a}_{oy} 是垂直坐标上的晶格矢量. 图1(b)是与图1(a)晶胞对应的FBZ, 红色坐标中六边形

划分的FBZ与图1(a)中红色菱形表示的初基原胞对应. 绿色坐标中矩形划分的FBZ与图1(a)中绿色矩形表示的超晶胞对应.

因为在计算迁移率时, 需要选取垂直坐标, 所以本文多数采用垂直坐标作为模拟计算晶胞. 为了明确六角坐标中初基原胞与垂直坐标中的超晶胞的对应关系, 特意将两种坐标在同一晶格结构中标出. 两种晶胞对应的FBZ也在图1(b)中标出.

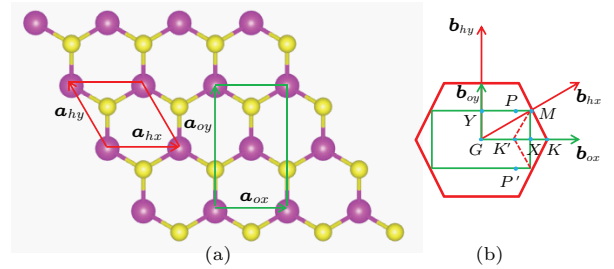


图1 (网刊彩色) 2H相单层二硫化钼晶格结构及第一布里渊区 (a) 单层二硫化钼晶格结构的顶视图, 其中粉红色小球为钼原子, 黄色小球为硫原子; (b) 与左图晶胞对应的第一布里渊区

Fig. 1. (color online) Lattice structure of 2H-MoS₂ and first Brillouin zone: (a) The top view of 2H-MoS₂, pink and yellow balls represent for Mo and S atom respectively; (b) first Brillouin zone corresponding to the lattice structure on (a).

在半导体中主要由两种散射机理影响载流子迁移率: 晶格散射 (声学散射) 和电离杂质散射. 低能情况下, 电子-声学声子耦合主导了散射^[28,29], 可以用Bardeen和Shockley^[30]提出的变形势理论计算. 在有效质量近似的基础上, 变形势理论已经广泛应用于研究二维和一维材料的迁移率^[31-33]. 二维材料迁移率的计算公式如下:

$$\mu = \frac{2e\hbar^3 C}{3k_B T |m^*|^2 E_1^2}, \quad (1)$$

其中 e 是电子电荷, \hbar 是修正普朗克常数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, m^* 是有效质量, 计算公式为 $m^* = \hbar^2 [\partial^2 E(k)/\partial k^2]^{-1}$, 其中 \hbar 是修正普朗克常数, E 是超晶格总能, k 是波矢. E_1 是变形势常数, 是由应力导致的带边移动, 对电子来说是导带底的移动, 对空穴来说是价带顶的移动, 计算公式为 $E_1 = dE/d\delta$, E 是超晶格总能, δ 是应力形变. C 是弹性模量, 计算公式为 $C = [\partial^2 E/\partial \delta^2]/S_0$, 其中 E 是超晶格总能, δ 是应力形变, S_0 是二维超晶格的面积, 计算公式为 $S_0 = a \times b$, a 和 b 是晶格常数. μ 是迁移率.

3 结果与讨论

3.1 多相性质

本文首先以实验观测的晶格常数为基础^[34], 选取图1中绿色矩形为模拟计算的超晶胞, 通过几何结构优化, 得到三种相的晶格结构和基本性质, 如表1所列. 多种范德瓦耳斯力修正方法中, optPBE-vdW的优化结果与实验更加接近, 所以采用这种方法.

2H相晶格结构如图2(a)所示, 钼原子层被两层硫原子层所夹, 上下两层硫原子的结构相同. 图2(a)超晶胞中上层3个硫原子和下层3个硫原子构成三棱柱. 2H相晶格常数 $a = 3.190 \text{ \AA}$, $b = 5.524 \text{ \AA}$, 总能 -39.83 eV 是三种相中最稳定的

结构. 1T相晶格结构如图3(a)所示, 钼原子层同样也被两层硫原子层所夹, 但是上层硫原子的位置整体发生了平移, 图3(a)超晶胞中上层3个硫原子和下层3个硫原子构成八面体. 1T相晶格常数为 $a = 3.191 \text{ \AA}$, $b = 5.528 \text{ \AA}$, 总能为 -38.21 eV , 是三种相中最不稳定的结构. 在超晶胞结构中, 1T相比2H相总能高 1.62 eV , 初基原胞总能高 0.81 eV , 与Kan等^[18]计算的 0.85 eV 符合. ZT相晶格结构如图4(a)所示, ZT相是在1T相的基础上发生形变产生的. 钼原子移动导致在纵向形成Mo-Mo锯齿型(zigzag)条带, 所以将此相命名为ZT相. ZT相晶格常数为 $a = 3.185 \text{ \AA}$, $b = 5.725 \text{ \AA}$, 总能为 -38.80 eV , 比1T相更加稳定. ZT相对应的初基原胞比2H相高 0.515 eV , 与Kan等^[18]计算的 0.51 eV 符合^[18].

表1 三种相的结构参数和基本性质
Table 1. Structure parameter and primary property of three phases.

相	晶格常数/ \AA	总能/eV	相特征	vdW修正方法
2H	$a = 3.190, b = 5.524$	-39.83	半导体带隙 1.67 eV	optPBE-vdW
1T	$a = 3.191, b = 5.528$	-38.21	金属	optPBE-vdW
ZT	$a = 3.185, b = 5.725$	-38.80	半导体带隙 0.01 eV	optPBE-vdW

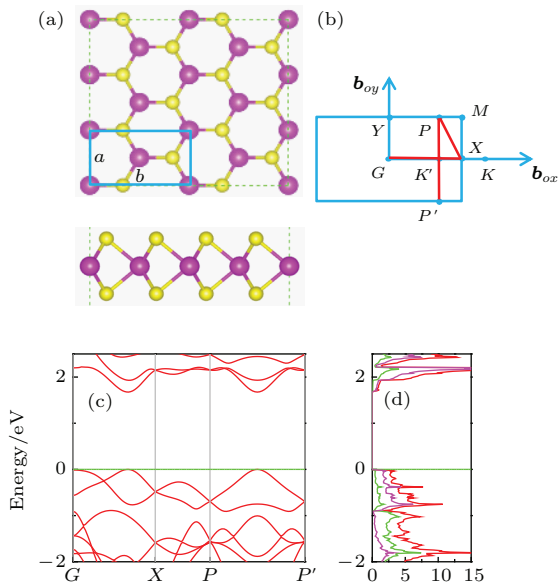


图2 (网刊彩色) (a) 上部分是2H相晶格结构顶视图, 下部分是2H相晶格结构侧视图; (b) 2H相的第一布里渊区及高对称点; (c) 2H相能带结构; (d) 2H相态密度图

Fig. 2. (color online) (a) Upper part is the top view of 2H-MoS₂, lower part is the side view of 2H-MoS₂; (b) FBZ for 2H-MoS₂ and high symmetry points; (c) band structure of 2H-MoS₂; (d) DOS of 2H-MoS₂.

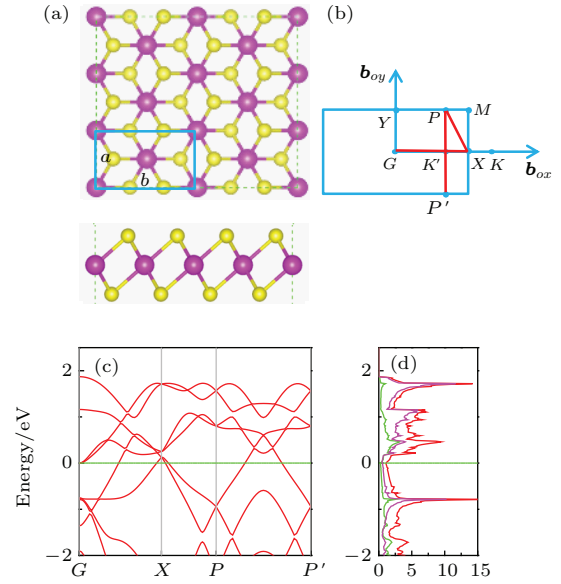


图3 (网刊彩色) (a) 上部分是1T相晶格结构顶视图, 下部分是1T相晶格结构侧视图; (b) 1T相的第一布里渊区及高对称点; (c) 1T相能带结构 (d) 1T相态密度图

Fig. 3. (color online) (a) Upper part is the top view of 1T-MoS₂, lower part is the side view of 1T-MoS₂; (b) FBZ for 1T-MoS₂ and high symmetry points; (c) band structure of 1T-MoS₂; (d) DOS of 1T-MoS₂.

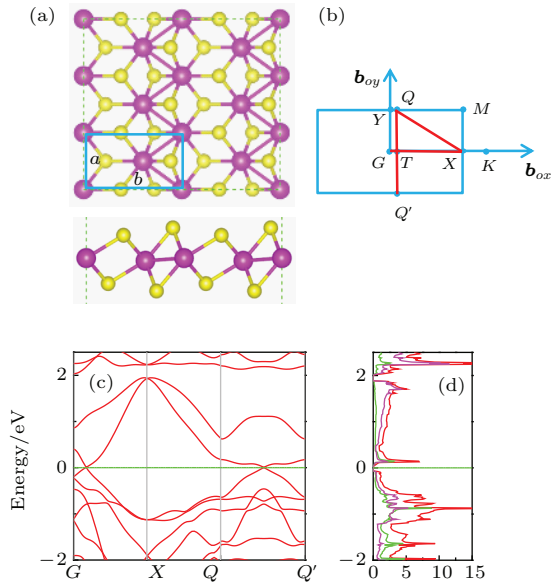


图4 (网刊彩色) (a) 上部分是ZT相晶格结构顶视图, 下部分是ZT相晶格结构侧视图; (b) ZT相的第一布里渊区及高对称点; (c) ZT相能带结构; (d) ZT相态密度图
 Fig. 4. (color online) (a) Upper part is the top view of ZT-MoS₂, lower part is the side view of ZT-MoS₂; (b) FBZ for ZT-MoS₂ and high symmetry points; (c) band structure of ZT-MoS₂; (d) DOS of ZT-MoS₂.

在获得三种相的稳定结构之后, 本文计算了三种相的能带结构和态密度 (density of states, DOS), 图2(d), 图3(d)和图4(d)态密度构成中, 红色曲线表示总态密度, 粉色曲线表示钼原子d轨道态密度, 绿色曲线表示硫原子p轨道态密度. 通过表1和图2(c)可以看出2H相为半导体, 直接带隙为1.67 eV, 导带底和价带顶都位于K'点, K'与K点关于X点对称, 计算结果与文献[35]相符. 图2(d)中钼电子d轨道起主要作用, 硫电子p轨道作用较小. 通过表1和图3(c)可以看出1T相为金属, 与实验结果[11]和理论计算结果[36]相符. 实验[11]中化学剥离制备的单层二硫化钼具有1T相, 可导电; 经高温退火后发生1T-2H相变, 不再导电, 出现光致发光现象. 1T相中上层硫原子与2H相中上层硫原子的位置不同, 导致1T相单层二硫化钼性质发生根本性的变化. 从图3(d)态密度的构成也可以看出在费米能级处, 1T相中p轨道硫电子态密度增加, 硫原子作用发生变化. 由表1和图4(c)看出ZT相为半导体, 导带底和价带顶都位于T点, 直接带隙为0.01 eV, 该结果与理论计算[18]结果0.022 eV相符, 目前还没有关于ZT相带隙的实验报道. ZT相虽然表现出半导体性质, 但是带隙太小, 需要带隙工程等方法进行调制, 才能应用于场

效应晶体管等纳米器件制备中. 从图4(d)可以看出在费米能级处, ZT相中p轨道硫电子态密度与d轨道钼电子态密度相当.

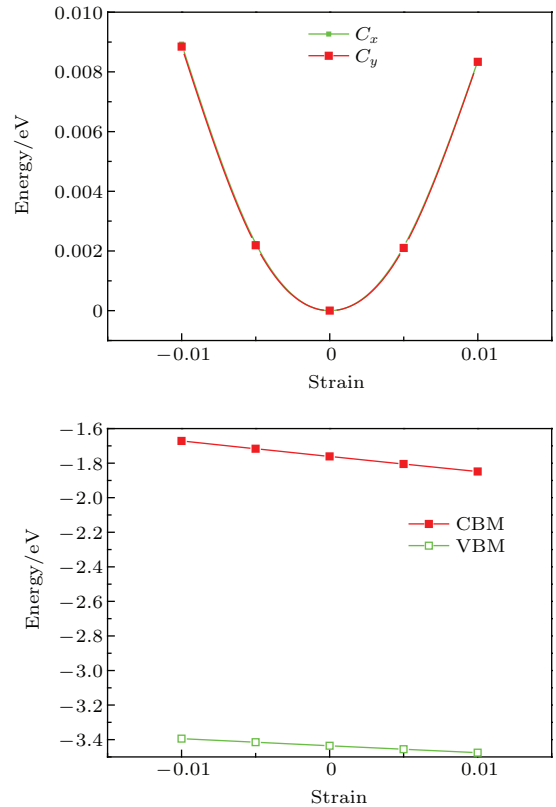


图5 (网刊彩色) (a) X和Y方向上的能量应力关系图; (b) X方向应力作用下, 导带底和价带顶的移动
 Fig. 5. (color online)(a) Energy-strain relationship along X and Y directions; (b) shifts of conduction band minimum and valence band maximum under strain along X direction.

本文采用变形势理论计算单层二硫化钼的迁移率. 因为1T相是金属, 所以迁移率的计算只针对2H相和ZT相. 根据(1)式, 依次计算弹性模量C, 变形势常数E₁和有效质量m*, 二硫化钼晶格具有各向异性, 所以参数的计算同时在X和Y两个方向进行, 计算结果在表2中. 图5(a)给出了能量应力关系图, 2H相超晶胞总能随应力变化, 根据曲线可以拟合出∂²E/∂δ². 超晶胞面积S₀ = a × b, 得出X和Y方向弹性模量分别为157.27和156.20. 图5(b)给出了在X方向应力作用下, 导带底和价带顶的移动, 很容易拟合出导带和价带上的变形势常数为-8.83和-4.06. 同样也可以计算出Y方向上, 导带和价带的变形势常数分别为-8.84和-4.07. 在图2(c)中, GX代表X方向, PP'代表Y方向, 根据总能量随波矢k的变化关系可拟合出X方向的电子有效质量为0.49m_e (m_e表示真空静止

电子质量), 空穴有效质量为 $0.60m_e$, Y 方向的电子有效质量为 $0.50m_e$, 空穴有效质量为 $0.61m_e$. 最后将以上参数代入(1)式, 计算出 X 方向上的电子迁移率为119.54, 空穴迁移率为377.10, Y 方向上的电子迁移率为113.76, 空穴迁移率为360.58, 该计算结果与实验相符[8], 和其他理论计算一致[33]. X 和 Y 方向上电子与空穴的迁移率都不相同, 体现出晶格的各向异性. 但是迁移率的数值差异并不大, 说明2H相的各向异性并不明显. 2H相迁移率远小于硅迁移率1350, 严重限制了2H相在纳米器件中的应用.

表2 300 K 温度下 2H 相迁移率
Table 2. Mobility of 2H-MoS₂ at 300 K.

Carrier	E_1/eV	$C/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$m^*(m_e)$	$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
e_x	-8.83	157.27	0.49	119.54
h_x	-4.06	157.27	0.60	377.10
e_y	-8.84	156.20	0.50	113.76
h_y	-4.07	156.20	0.61	360.58

表3 300 K 温度下 ZT 相迁移率
Table 3. Mobility of ZT-MoS₂ at 300 K.

Carrier	E_1/eV	$C/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	m^*/m_e	$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
e_x	-7.25	153.22	0.057	12766
h_x	-5.15	153.22	0.063	20710
e_y	-1.90	166.44	0.183	19589
h_y	-3.69	166.44	0.159	6879

采用同样的计算方法得到 ZT 相的迁移率如表3所列. ZT 相电子和空穴迁移率显著提升, $X(Y)$ 方向上的电子迁移率为12766 (19569), 比硅(1350)提高了近10倍, 其优异的电子输运性能可用于制备高速纳米器件. 对比表2和表3可以看出, ZT 相电子迁移率的提升主要是因为电子有效质量的下降. 同样的原因, 空穴有效质量的降低也导致 $X(Y)$ 方向上的空穴迁移率升高到20710 (6879). 文献[18]也采用第一性原理计算了 ZT 相迁移率, $X(Y)$ 方向上电子迁移率为4100 (64000), $X(Y)$ 方向上空穴迁移率为2100 (57000). 尽管在数值上和本文结果存在差异, 但是都属于同一数量级. 目前还没有研究小组实验测定 ZT 相迁移率, 我们期待实验结果. ZT 相具有半导体性质, 但是带隙很小,

价带顶和导带底共同构成一个类似于石墨烯狄拉克锥结构, ZT 相高迁移率也与石墨烯相似.

2H 相是有 1.67 eV 直接带隙的半导体, 1T 相具有金属性质, ZT 相的迁移率很高. 单层二硫化钼晶体在三种相中转换, 将表现出完全不同的物理性质. 合理应用, 精确控制这三种相, 将为设计性能优良的纳米器件提供更多可能.

3.2 相 变

通过机械剥离、化学气相沉积、分子外延等方法制备得到 2H 相, 2H 相结构稳定. 采用化学剥离制备的单层二硫化钼具有 1T 相, 1T 相经退火[11]光照[14], 后转换为 2H 相. 实验中观察到的这些现象还缺乏系统理论的解释, 有人提出在二硫化钼中插入锂等金属, 导致二硫化钼晶格中电子浓度的变化是引起相变的关键因素[18,19]. 但是他们的模拟计算没有考虑范德瓦耳斯力修正, 而范德瓦耳斯力在单层二硫化钼表面结合能计算中非常重要[20].

本文结合其他学者的工作, 引入 optPBE-vdW 修正, 首先通过计算结合能比较三种相吸附锂原子的稳定性, 定义结合能的计算公式

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{total}} - E_{\text{Li}} - E_{\text{MoS}_2}, \quad (2)$$

其中 E_{total} , E_{Li} , E_{MoS_2} 和 E_{ad} 分别表示总能量、锂原子能量、二硫化钼能量和结合能. 选取图 1 中的八个原胞组成计算超晶胞, 一个锂原子吸附在钼原子正上方, 具体的吸附结构表可参见文献[18]. 表 4 给出了三种相吸附锂原子结合能, 负号表示吸附结构是稳定的, 绝对值表示强弱关系. 1T 相结合能为 -6.33 eV, 表明 1T 相吸附锂原子能力强. 而 2H 相结合能为 -2.03 eV, 虽然证明 2H 相能稳定吸附锂原子, 但是吸附过程中释放的热量会引起 2H 相结构变化. ZT 相吸附锂原子的能力介于 2H 和 1T 相两者之间. 文献[18]通过计算 2H 相和 1T 相吸附锂原子的总能量变化分析 2H-1T 相变机理. 吸附一个锂原子时, 2H 相结构更稳定. 随着锂原子浓度的增加, 1T 相结构稳定性逐渐增加, 当锂原子浓度大于 20% 时, 1T 相稳定性超过 2H 相. 根据 2H 相和 1T 相稳定性的变化, 得出锂原子掺杂将引起单层硫化钼发生 2H-1T 相变的结论.

然后计算了 2H-1T 相变的能量变化. 为简化计算, 本文选取图 1 中的初基原胞为模拟计算的晶胞, 计算结果如图 6 所示.

表4 三种相吸附锂原子结合能

Table 4. Adsorption energy of Li absorbed on the surface of three phases.

	2H	1T	ZT
结合能/eV	-2.03	-6.33	-3.62

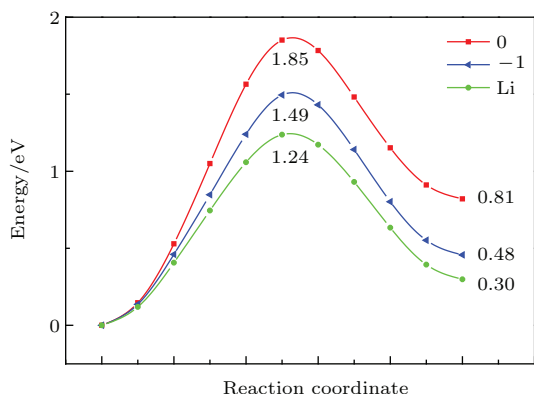


图6 (网刊彩色) 2H-1T相变的能量曲线 红色曲线表示直接转化, 蓝色曲线表示在原胞中增加一个电子, 绿色曲线表示在原胞中插入一个Li原子; 选取2H相的总能作为参考能级

Fig. 6. (color online) Energy pathways of the phase transition from 2H to 1T. Red, blue and green represent for transitions which occur directly, with addition of one electron and with the insertion of one Li atom in the unit cell, respectively.

图6中横坐标表示上层硫原子坐标的移动, 纵坐标是硫原子位置变化后的晶胞总能, 晶胞总能都是以2H相的总能为参考系. 红色曲线是2H-1T相变的最小能量曲线. 从图中可以看出2H相变为1T相的能垒高达1.85 eV, 所以自然条件下2H相结构稳定, 在化学剥离过程中锂插入为2H相变提供了需要的能量. 而1T相变为2H相的能垒是1.04 eV, 比1.85 eV减小了0.81 eV, 所以1T相变为2H相经光照和退火就会发生. 蓝色曲线是在原胞中引入一个电子以后, 2H-1T相变的最小能量曲线. 蓝色曲线与红色曲线形状相似, 经历一个上升阶段后在相同的位置到达最大值, 然后逐渐下降. 不同之处有两点: 第一, 2H相变为1T相的能垒降为1.49 eV, 说明相变变得容易; 第二, 2H相总能和1T相总能差距减少, 说明1T相吸收一个电子后稳定性增加. 有一点相同, 1T相变为2H相的能垒没有变化. 绿色曲线与蓝色曲线相似, 说明引入一个锂原子的效果与引入一个电子的效果相似. 引入锂原子后, 2H相变为1T相的能垒只有1.24 eV, 相变更加容易. 同时1T相变为2H相的能垒也从1.04 eV降到

0.94 eV. 2H相与1T相之间的相互转化在引入锂原子后成为可能, 这一点与实验结果一致[14]. 在文献[19]的计算结果中, 2H-1T相变的最小能量曲线与本文的计算结果相似, 说明本文在添加范德瓦耳斯力修正后保持了计算结果的正确性. 与文献[19]不同之处在于, 本文中2H-1T相变的能垒高达1.85 eV, 说明考虑范德瓦耳斯力修正后, 2H-1T相变更加困难.

实验发现单层二硫化钼场效应晶体管中, 电子浓度小于 10^{13} cm^{-2} 时, 二硫化钼电导率随温度增加而增加, 表现为半导体性质. 当增加顶栅电压使电子浓度大于 10^{13} cm^{-2} 时, 二硫化钼电导率随温度增加而减少, 表现为金属性质[37]. 虽然研究人员没有在电子浓度改变时, 对二硫化钼进行原位观察, 但是根据实验数据和上文模拟过程综合分析, 单层二硫化钼中出现2H相变为1T相.

根据晶体场理论[38], 2H相中的钼原子4d轨道电子分成三组轨道(d_{xz}, d_{yz})($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$)(d_{z^2}), 钼电子填满(d_{z^2}), 其他轨道为空, 空带和满带之间产生带隙, 相结构稳定. 当2H相中引入1个电子后, 电子占据轨道($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$), 该轨道被部分占据, 2H相结构稳定性下降. 1T相只分成2组轨道($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), 钼电子占据三个简并轨道(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})中的两个, 引入一个电子后, 电子填满这三个简并轨道, 相稳定性增加. 实验中热电子导致2H相变为1T相证实了上述晶体场理论[15].

文献[17]通过密度泛函理论研究发现20%的机械应力也能导致单层二硫化钼2H相转化为1T相, 但是该应力条件难以达到. 而3%的机械应力就可以引起单层二碲化钼(MoTe_2) 2H相转化为1T相, 所以机械应力法可用于单层二碲化钼相变中.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 并引入范德瓦耳斯力修正, 研究了单层二硫化钼2H, 1T, ZT三种相的电学性质及相变原理. 首先通过结构弛豫确定了三种相的几何结构, 晶胞总能量表明三种相的稳定性关系为 $2\text{H} > \text{ZT} > 1\text{T}$. 能带和态密度计算证实1T相具有金属性质, ZT相具有半导体性质, 带隙为0.01 eV. 然后结合变形势理

论计算了2H和ZT相的迁移率, 2H相电子和空穴迁移率在 $100\text{--}400\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间. 比起2H相, ZT相的电子和空穴有效质量显著降低, 导致其迁移率显著提升, 高达 $10^4\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, ZT相的高迁移率弥补了2H相的缺陷, 进一步拓展了单层二硫化钼的应用范围. 然后通过比较结合能发现三种相吸附锂原子的稳定性关系为 $1\text{T}>\text{ZT}>2\text{H}$, 与三种相稳定性完全相反. 最后计算2H-1T相变能量曲线, 解释了引起二硫化钼相变的原因. 本文的研究结果将对单层二硫化钼实验制备表征以及相关光电器件性能分析提供重要参考.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [3] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [4] Ataca C, Şahin H, Ciraci S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8983
- [5] Yin Z Y, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y M, Sun Y H, Lu G, Zhang Q, Chen X D, Zhang H 2012 *ACS Nano* **6** 74
- [6] Li H, Wu J, Yin Z, Zhang H 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1067
- [7] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [8] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [9] Docherty C J, Parkinson P, Joyce H J, Chiu M H, Chen C H, Lee M Y, Li L J, Herz L M, Johnston M B 2014 *ACS Nano* **8** 11147
- [10] Miwa J A, Ulstrup S, Sorensen S G, Dendzik M, Cabo A G, Bianchi M, Lauritsen J V, Hofmann P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 046802
- [11] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M, Chhowalla M 2011 *Nano Lett.* **11** 5111
- [12] Eda G, Fujita T, Yamaguchi H, Voiry D, Chen M W, Chhowalla M 2012 *ACS Nano* **6** 7311
- [13] Qian X F, Liu J W, Fu L, Li J 2014 *Science* **346** 1344
- [14] Fan X, Xu P, Zhou D, Sun Y, Li Y C, Nguyen M A, Terrones M, Mallouk T E 2015 *Nano Lett.* **15** 5956
- [15] Kang Y, Najmaei S, Liu Z, Bao Y, Wang Y, Zhu X, Halas N J, Nordlander P, Ajayan P M, Lou J, Fang Z 2014 *Adv. Mater.* **26** 6467
- [16] Wang L, Xu Z, Wang W, Bai X 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6693
- [17] Duerloo K A, Li Y, Reed E J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4214
- [18] Kan M, Wang J Y, Li X W, Zhang S H, Li Y W, Kawazoe Y, Sun Q, Jena P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 1515
- [19] Gao G, Jiao Y, Ma F, Jiao Y, Waclawik E, Du A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 13124
- [20] Moses P G, Mortensen J J, Lundqvist B I, Norskov J K 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 104709
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Dion M, Rydberg H, Schröer E, Langreth D C, Lundqvist B I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 246401
- [26] Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 022201
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115317
- [29] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jauho A P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235312
- [30] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [31] Fei R, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 2884
- [32] Long M Q, Tang L, Wang D, Wang L J, Shuai Z G 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17728
- [33] Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6269
- [34] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y, Zhang H, Lai C S, Li L J 2012 *Nano Lett.* **12** 1538
- [35] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102
- [36] Tang Q, Jiang D E 2015 *Chem. Mater.* **27** 3743
- [37] Radisavljevic B, Kis A 2013 *Nat. Mater.* **12** 815
- [38] Enyashin A N, Yadgarov L, Houben L, Popov I, Weidenbach M, Tenne R, Bar-Sadan M, Seifert G 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 24586

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS₂*

Zhang Li-Yong¹⁾²⁾ Fang Liang^{1)2)†} Peng Xiang-Yang³⁾

1) (State Key Laboratory of High Performance Computing, National University of Defense Technology, Changsha 410072, China)

2) (School of Computer, National University of Defense Technology, Changsha 410072, China)

3) (School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411005, China)

(Received 13 January 2016; revised manuscript received 14 April 2016)

Abstract

Using first principles calculations within density functional theory, we investigate multiphase property and phase transition of monolayer MoS₂. All the quantities are calculated using the Vienna *ab initio* simulation package. Calculations are performed within the generalized gradient approximation with van der Waals corrections (optimized Perdew-Burke-Ernzerhof-vdW). The cutoff energy of plane-wave is set to be 400 eV. The atomic plane and its neighboring image are separated by a 15 Å vacuum layer. The k-meshes for the structure relaxation and post analysis are $11 \times 11 \times 1$ and $19 \times 19 \times 1$ respectively.

Firstly, we obtain the geometry configurations of 2H-MoS₂, 1T-MoS₂ and ZT-MoS₂ phases through structure relaxing. The lattice constants of 2H-MoS₂ are $a = 3.190$ Å and $b = 5.524$ Å, and total energy is -39.83 eV which means that it is the most stable phase. The lattice constants of 1T-MoS₂ are $a = 3.191$ Å and $b = 5.528$ Å, and total energy is -38.21 eV, which means that it is the most unstable phase. Both 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ have a three-layer structure with two S layers sandwiching one Mo layer. The difference of 1T-MoS₂ from the 2H-MoS₂ is the upper S layer shifting. The ZT-MoS₂ derives from 1T-MoS₂ through lattice distortion. The lattice constants of ZT-MoS₂ are $a = 3.185$ Å and $b = 5.725$ Å, and total energy is -38.80 eV. The total energy determines the following stability order of three phases: 2H-MoS₂ > ZT-MoS₂ > 1T-MoS₂. Our computed results agree well with the other computed and experimental results. Band structure and density of states confirm that 1T-MoS₂ is metallic and ZT-MoS₂ is semiconducting. But the bandgap of ZT-MoS₂ phase is only 0.01 eV. Then we compute the intrinsic carrier mobility values of 2H-MoS₂ and ZT-MoS₂ at 300 K with the deformation potential theory. The carrier mobility of 2H-MoS₂ is between $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Owing to ZT-MoS₂ carrier effective mass decreasing obviously, the carrier mobility of ZT phase rises to $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The great carrier mobility of ZT-MoS₂ covers the shortage of 2H-MoS₂ and expands the applications of monolayer MoS₂.

After obtaining the intrinsic properties of three phases, we investigate the phase transition of monolayer MoS₂. Adsorption energy becomes more accurate with van der Waals corrections. Through comparing the adsorption energy, we conclude that the stabilities of Li absorbed on the surfaces of three phases are in the following order: 1T-MoS₂ > ZT-MoS₂ > 2H-MoS₂, which is opposite to the stability order of the three phases. It means that 1T-MoS₂ absorbs Li more easily than 2H-MoS₂. Finally we compute the energy pathways of the phase transition from 2H-MoS₂ to 1T-MoS₂. Introducing an electron makes the energy barrier of 2H-1T transition change from 1.85 eV to 1.49 eV. Increasing electron concentration reduces the difficulty in producing phase transition. Li intercalation plays the same role as an electron and the energy barrier drops to 1.24 eV. In conclusion, the MoS₂ electron concentration change is the key reason for phase transition. The study results may provide guidance for the preparation and characterization of monolayer MoS₂.

Keywords: MoS₂, mobility, 2H 1T phase transition, density functional theory

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.65.127101

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61332003), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274265), and the Fund from HPCL, China (Grant No. 201501-02).

† Corresponding author. E-mail: lfang@nudt.edu.cn