

层状氧化钼的电子结构、磁和光学性质第一原理研究

李琳 孙宇璇 孙伟峰

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of laminated molybdenum oxides

Li Lin Sun Yu-Xuan Sun Wei-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 057101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181962

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181962>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BiTiO₃电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO₃

物理学报. 2015, 64(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147102>

MnTe电子结构和磁性的第一性原理研究

Electronic structure and magnetic properties of MnTe from first-principles calculations

物理学报. 2016, 65(6): 66101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.066101>

C掺杂金红石相TiO₂的电子结构和光学性质的第一性原理研究

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations

物理学报. 2015, 64(22): 224218 <https://doi.org/10.7498/aps.64.224218>

Cu,Fe掺杂LiNbO₃晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped LiNbO₃ crystals

物理学报. 2016, 65(1): 14212 <https://doi.org/10.7498/aps.65.014212>

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles

物理学报. 2015, 64(9): 97101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.097101>

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报. 2015, 64(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187101>

层状氧化钼的电子结构、磁和光学性质 第一原理研究*

李琳¹⁾ 孙宇璇²⁾ 孙伟峰^{2)†}

1) (国网黑龙江省电力有限公司电力科学研究院, 哈尔滨 150040)

2) (哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江省电介质工程重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2018年11月4日收到; 2018年12月18日收到修改稿)

按照基于自旋密度泛函理论的赝势平面波第一原理计算方法, 理论研究了两种层堆叠结构氧化钼(正交和单斜 MoO_3) 的电子结构、磁性和光学特性, 探讨其作为电致变色材料或电磁材料在光电子器件中的技术应用. 采用先进的半局域 GGA-PW91 和非局域 HSE06 交换相关泛函精确计算晶体结构和带隙宽度. 计算得出较低密排面解离能, 表明两种层状氧化钼的单片层很容易从体材料上剥落. 能带结构和投影态密度分析表明: 导带底和价带顶电子态主要来自于层平面方向成键的原子轨道, 呈现典型的二维电子结构特征. 无缺陷的 MoO_3 块体材料具有明显的磁矩, O 空位会导致磁矩增加; 由 Mo 原子和顶点氧原子产生的亚铁磁耦合磁矩是 MoO_3 层状材料磁性的主要来源; 层状氧化钼在可见光区具有明显的光吸收响应, 光吸收谱表现出显著的各向异性并在带电时发生明显的蓝移或形成新的低频可见光吸收峰. 计算结果证明层状氧化钼具有明显的电致变色和磁控性能, 为设计高性能电磁或光电子功能材料提供了理论依据和技术数据.

关键词: 层状氧化钼, 第一原理计算, 电子结构, 电致变色材料

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.Ci, 78.20.Jq

DOI: 10.7498/aps.68.20181962

1 引言

由于层状材料具有丰富的物理性能和广泛的工业应用, 长期以来一直受到人们的广泛关注, 它们都有很强的层内共价键, 但层间通过较弱的范德瓦耳斯 (vdW) 力相互作用, 因此可以由体材料剥离成单层纳米片. 由于电子的二维量子限制作用, 由层状材料剥离的纳米片层将呈现特殊的电子结构以及磁和光学性质. 石墨烯的迅速发展也引发了最近对其他二维 (2D) 原子晶体的深入探索和研究, 如 MoS_2 和黑磷等层堆叠材料已经被发现具有许多独特的性质, 特别是可以由体材料剥离出的纳

米片层结构备受关注^[1]. 典型的层状过渡金属氧化物 MoO_3 在气体探测器、光致变色和电致变色器件、信息存储和催化剂等诸多领域都有重要应用^[2-5]. 最近的文献报道了多种方法合成 MoO_3 纳米片层及其异质结构, 可应用于光催化和电子器件^[6-8]. 具有高介电常数的 MoO_3 薄片也被用作二维场效应晶体管的异质栅的绝缘介质^[8], 通过强烈抑制显示库仑散射获得高达 $1100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上的高载流子迁移率. $\text{MoS}_2/\text{MoO}_x$ 异质结构是一种有效的有机染料光降解材料, 在较宽的 pH 值范围内具有较强的可见光催化活性和良好的相容性^[9].

MoO_3 是一种 n 型宽禁带半导体, 电子能带带隙宽度约为 3.0 eV, 在不同热力学条件下能够结晶

* 中国博士后科学基金 (批准号: 2013M531058) 和国网黑龙江省电力有限公司 2018 年综合计划 (批准号: 52243717000V) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sunweifeng@hrbust.edu.cn

出两种类型的晶体, 分别是热力学平衡态的斜方 (α - MoO_3) 相和亚稳态的单斜相 (MoO_3 -II)^[6]. MoO_6 八面体是这两个晶体结构的基本单元构件, α - MoO_3 由扭曲的共棱 MoO_6 八面体的双原子片层按照 ABA 模式堆叠而成, 片层间距大于原子成键距离, 通过 vdW 力相互作用, 而 MoO_3 -II 晶相中的片层则是按照 AAA 排列方式沿着 c 轴方向堆叠. 在 MoO_3 的多晶型结构中, MoO_3 -II 是一种亚稳态的层状结构. 由于 MoO_3 -II 是向热力学稳定相 α - MoO_3 演化过程中的中间亚稳相, 比其他晶型的 MoO_3 更难生成, 所以迄今为止对其了解甚少. 在高温高压下热力学稳定相 α - MoO_3 的晶格参数下降, 通过拓扑相变生成层堆积效率更高 (密度更高) 的 MoO_3 -II^[10]. 通过单水合 MoO_3 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和半水合 MoO_3 ($\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 的拓扑脱水也生成 MoO_3 -II 相^[11]. α - MoO_3 向 MoO_3 -II 的相转变必须涉及 Mo—O 键和沿着 b 轴的旋转和平移, 而在在高压作用下 α - MoO_3 的 Mo—O₁ 键就会断裂. α - MoO_3 相向 MoO_3 -II 相的转变是一种拓扑趋化反应, 其中 MoO_6 八面体的排列对构造层状结构起着至关重要的作用^[6]. 通过机械剥离 MoO_3 -II 层状结构可以实现纳米片的简易制备. 与 α - MoO_3 等其他晶型相比, 由于 MoO_3 -II 具有较高的原子堆积效率, 其纳米片的化学和力学强度更高. MoO_3 -II 纳米片在场效应管、光电探测器和储能器件中具有广阔的应用前景.

自从掺锰 GaAs 被发现具有铁磁性以来, 铁磁半导体领域的材料研究一直致力于通过在半导体中掺杂过渡金属元素来获得居里温度 (T_C) 在室温以上的本征稀磁半导体 (DMS). 尽管在许多半导体掺杂体系中都观察到了铁磁性, 但实验研究的结果并不一致, 因此铁磁 (TM) 掺杂 DMS 中的铁磁性产生机理尚不清楚, 亟待进一步的理论研究来证明^[12]. 一些实验测试结果表明, TM 掺杂 DMS 中产生的铁磁磁矩归因于半导体本身的空位缺陷^[13,14], 特别是在未掺杂的宽带隙半导体或绝缘的薄膜和纳米颗粒如 Al_2O_3 , CeO_2 , HfO_2 , In_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO 中也出乎意料地发现了室温铁磁性^[15-18]. TiO_2 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 和 Al_2O_3 的磁性被认为是阴离子空位和量子限制效应所致^[19], 并且 TiO_2 , ZnO , MgO , SnO_2 中的阳离子空位或阴离子空位会产生铁磁性^[20-23]. 虽然普遍认为该类铁磁性与本征缺陷有关, 但对于磁性的形成机制仍存在较大

争议. 最近发现脉冲激光沉积法生长的无掺杂 MoO_2 薄膜具有室温铁磁性, 观测到了 O-2p 态的 X 射线磁圆二色性, 说明 O-2p 轨道与 Mo-4d 轨道发生了很强的杂化和交叠, 并且 O-2p 态的轨道磁矩较大^[24]. 电荷由配位 O-2p 轨道向 Mo-4d 轨道发生转移, 导致 O-2p 轨道产生净磁矩. 因为氧化钼在气体传感器、光学转换涂层、催化剂、智能窗口和蓄电池中都具有潜在应用, 所以氧化钼的铁磁性对自旋电子学领域具有重要价值^[25]. 然而, 磁性产生的原因尚不清楚, 至今为止尚缺乏对于氧化钼磁性的理论计算研究^[26].

从理论上准确描述 MoO_3 的层间弱 vdW 力并精确计算能带结构对已经广泛使用的 (半) 局部泛函局域密度近似/广义梯度近似 (LDA/GGA) 提出了挑战. 为了对 MoO_3 的结构和振动性质进行准确和可靠的理论计算, 对第一原理计算采用了一些校正方法或非局域泛函, 其中包括 vdW-DF, DFT-D2, OPTB88 范德瓦耳斯密度泛函和 Grimme 以及 TS 色散校正来计算 vdW 力^[27,28]. 因此考虑层间 vdW 相互作用对描述 MoO_3 的结构非常重要. 最近报道的关于 MoS_2 和 MoO_3 的子结构的理论计算中采用密度泛函力量 + U (DFT + U) 方法可精确预测电子带隙宽度^[29]. 但这些改进的第一原理计算只用于研究 α - MoO_3 , 还没有用于研究其他晶型的层状氧化钼如 MoO_3 -II. 尽管对于技术应用非常重要, 层状氧化钼的光学性质的形成机理迄今还没有被完全认识. 例如, MoO_3 薄膜的电子亲和能 (EA) 和电离势 (IP) 的实验报道数据一般为 2.3 eV 和 5.3—5.4 eV, 而使用紫外和逆光发射光谱 (UPS 和 IPES) 测量获得的 EA 和 IP 值分别为 6.7 和 9.68 eV, 差异超过一倍^[30]. 因此, 有必要通过精确的理论计算获得层状氧化钼的精细结构、电子结构、磁性和光学性质, 并进一步揭示这些性质的产生原因和内在机理.

本文通过基于自旋密度泛函理论 (SDFT) 的第一性原理计算, 从理论上系统研究层状氧化钼正交晶系 (α - MoO_3) 和单斜晶系 (MoO_3 -II) 的晶体结构、电子结构、磁性和光学性质. 使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 和 PW91 半局域交换相关泛函计算晶体结构, 通过 TS 和 OBS 色散校正方法计算层间 vdW 相互作用, 并使用 PW91/LDA + U 方法和 HSE06 杂化泛函精确计算能带结构和光谱. 对层堆叠氧化钼的晶格参数、解离能、能带结

构、净磁矩、复介电函数和光吸收/反射谱进行计算和比较分析, 为实验研究提供理论依据和技术数据.

2 理论计算方法

第一原理电子结构计算采用自旋极化赝势平面波方法, 使用 Materials Studio 8.0 软件的 CASTEP 程序. 采用 GGA 的 PBE 和 PW91 半局域交换相关泛函通过总能量最小化几何优化计算晶体结构^[30,31], 通过 TS 和 OBS 方案分别对 PBE 和 PW91 泛函进行色散校正 (DFT-D) 来计算弱色散相互作用^[32], 并由 PW91 泛函和 HSE06 泛函精确计算能带结构和磁性及光谱^[33]. 用 PW91 泛函计算电子结构时采用 LDA + U 方法进行校正^[34]. 由模守恒赝势 (norm conserving pseudopotential) 描述原子实与电子的相互作用^[35]. Khon-Sham 电子本征态波函数由平面波基组展开, 平面波基组的截止能量 (cutoff energy) 设为 500 eV, 并使用有限基组校正 (finite basis-set correction) 使引入的有限基组误差足够小^[36]. 快速傅里叶变换格子划分为 $90 \times 24 \times 27$ (α -MoO₃) 和 $27 \times 24 \times 8$ (MoO₃-II) 以保证精确的计算电子密度, 增强电荷密度的比例因数设为 4.0^[37]. 自洽场 (SCF) 迭代计算的收敛容忍度设为每原子 5×10^{-7} eV, 使用 All Bands/EDFT 电子弛豫方案进行 SCF 计算^[38]. 布里渊区上的 k 点取样在 Monkhorst-Pack $2 \times 8 \times 8$ (α -MoO₃) 和 $8 \times 8 \times 4$ (MoO₃-II) 格点上进行. 由于氧化钼中含有过渡金属原子, 可能出现由自旋极化产生的净自旋, 因此基于狄拉克相对论量子力学方程组的自旋密度泛函理论, 对不同自旋的电子采用不同本征态波函数, 计算自旋-轨道相互作用和自旋极化^[39]. 晶体结构和原子排列由能量泛函最

小化的几何优化计算获得, 几何优化前的初始结构根据文献报道的实验测试结构进行建模^[5-7]. 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法对初始建模的原子结构进行几何优化^[40], 优化的能量收敛度设为 5×10^{-6} eV/atom, 使各原子之间作用能和内应力分别小于 0.01 eV/Å 和 0.02 Pa, 从而获得足够稳定的平衡结构. 为了确定 Mo 和 O 原子之间电子转移和库仑及自旋耦合作用, 根据自洽电子密度计算 Mulliken 原子布居电荷和自旋, 分析电子转移导致的不同成键状态和磁矩分布^[41].

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

为了探讨第一原理计算中采用不同交换泛函对获得的晶体结构的精确程度, 分别用半局域泛函 PBE 和 PW91 计算层状氧化钼的晶格结构, 计算中均使用了 DFT-D 计算 vdW 力, 结果列于表 1, 表中还列出了不同温度下的实验结果以供比较. 图 1 为 α -MoO₃ 和 MoO₃-II 的晶体结构示意图, 分别属于正交晶系和单斜晶系, 对称空间群分别为 $Pnma$ 和 $P21/m$. 采用 PBE 泛函虽然能够精确地预测层平面内的晶格参数, 但对垂直与层平面方向的晶格常数和层间 vdW 作用距离估计过高, α -MoO₃ 和 MoO₃-II 分别在晶格矢量 a 和 c 方向上的晶格常数计算值与文献实验结果的差异分别为 9.87% 和 13.70%^[42,10]. 使用 DFT-D 计算的层间距精度明显提高, 与实验值更加接近, 这说明 vdW 力在层间结合中起着非常重要的作用. 由 PW91 泛函和 DFT-D 计算能够获得比较精确的晶体结构, 特别是对沿 vdW 结合方向的层间距离的计算结果得到了进一步的改进, 与实验结果的差异缩小到了 1.00% 和 2.79%. PW91 + DFT-D 方法在计算中能够合理地描述层间 vdW 作用, 因此可有效地用于计算层状氧化钼的层间解离能.

表 1 α -MoO₃ 和 MoO₃-II 的晶格参数
Table 1. Crystal parameters of α -MoO₃ and MoO₃-II.

晶体结构	α -MoO ₃	MoO ₃ -II	
对称空间群	$Pnma$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)	$P21/m$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$)	
晶格参数	PBE	$a = 14.668 \text{ \AA}, b = 3.858 \text{ \AA}, c = 3.965 \text{ \AA}$	$a = 3.783 \text{ \AA}, b = 3.739 \text{ \AA}, c = 8.067 \text{ \AA}, \beta = 100.979^\circ$
	PBE + DFT-D/TS	$a = 13.012 \text{ \AA}, b = 3.812 \text{ \AA}, c = 3.876 \text{ \AA}$	$a = 3.882 \text{ \AA}, b = 3.812 \text{ \AA}, c = 7.544 \text{ \AA}, \beta = 104.879^\circ$
	PW91	$a = 13.213 \text{ \AA}, b = 3.856 \text{ \AA}, c = 3.990 \text{ \AA}$	$a = 3.809 \text{ \AA}, b = 3.743 \text{ \AA}, c = 7.863 \text{ \AA}, \beta = 101.098^\circ$
	PW91 + DFT-D/OBS	$a = 13.484 \text{ \AA}, b = 3.866 \text{ \AA}, c = 3.964 \text{ \AA}$	$a = 3.909 \text{ \AA}, b = 3.820 \text{ \AA}, c = 7.293 \text{ \AA}, \beta = 104.263^\circ$
	实验 ^[41,42]	$a = 13.350 \text{ \AA}, b = 3.703 \text{ \AA}, c = 3.918 \text{ \AA}$	$a = 3.954 \text{ \AA}, b = 3.687 \text{ \AA}, c = 7.095 \text{ \AA}, \beta = 103.745^\circ$

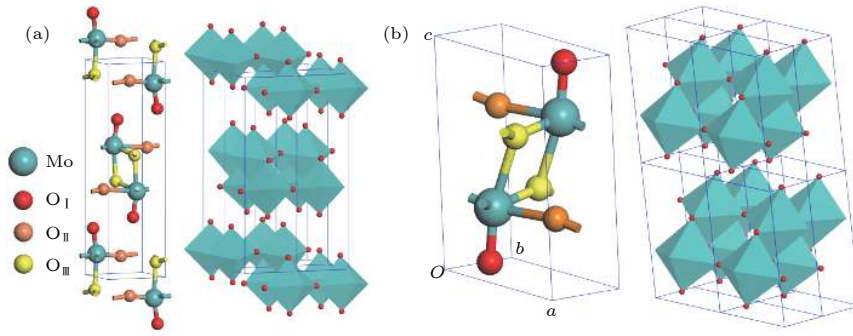


图 1 (a) α - MoO_3 和 (b) MoO_3 -II 晶体结构, 顶点、共角和共棱氧原子分别标识为 O_I , O_{II} 和 O_{III}

Fig. 1. The crystal structures of (a) α - MoO_3 and (b) MoO_3 -II. The apical, corner-sharing and edge-sharing oxygen atoms are denoted by O_I , O_{II} and O_{III} respectively.

3.2 片层解离能

由于 MoO_3 中的原子层受较弱的 vdW 力束缚, 因此有可能被剥离成具有原子厚度的 2D 纳米片. 为了成为一个独立的单层结构, 在剥落过程中需要克服层间解离能 $(E_d - E_0)/S_0$ ($E_d - E_0$ 和 E_0 分别是层间距离为 d 和 vdW 力结合平衡时的氧化钼单胞能量, S_0 为单胞中层平面的面积), 当 $d \rightarrow \infty$ 时即为独立单片层的解离能. 用 PW91 泛函结合 OBS 方案的 DFT-D 方法计算 α - MoO_3 和 MoO_3 -II 体材料的解理能, 剥落过程中的能量差与层间距 d 的变化关系如图 2 所示. 能量随分离距离 d 逐渐收敛, 两种材料的计算结果非常相似. 由于缺少对 vdW 作用的完整描述, 用 DFT-D 校正方法能够精确计算 vdW 相互作用, 计算的解离能为 0.428 J/m^2 (α - MoO_3) 和 0.419 J/m^2 (MoO_3 -II), 与石墨烯 (0.36 J/m^2) 相当, 表明从层状氧化钼中剥离出单层是可行的. 最近的实验研究报道了采用

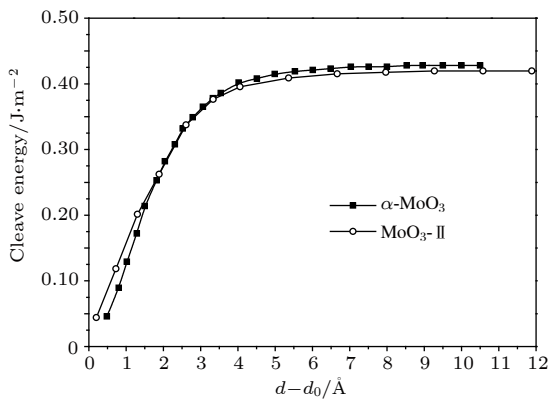


图 2 α - MoO_3 和 MoO_3 -II 在解离过程中的解理能随层间距离 d 的变化

Fig. 2. The cleavage energies of α - MoO_3 and MoO_3 -II, varying with inter-layer distance d .

多种方法从 α - MoO_3 和 MoO_3 -II 体材料剥离出二维纳米片^[43], 与本文理论计算的结果相一致.

3.3 电子结构

用 PW91 泛函第一原理能量最小化的几何优化得到的比较准确的氧化钼晶体结构, 再分别由 PW91 泛函结合 LDA + U 方法和 HSE06 泛函计算电子结构, 可以比较两种方法的可靠性. 在布里渊区中选择高对称的能量色散路径 G - Z - T - Y - S - X - U - G (正交相 α - MoO_3) 和 C - B - $A0$ - $E0$ - C - Z - T (单斜相 MoO_3 -II), 计算的能带结构能量色散关系 $E(\mathbf{k})$ 和电子态密度 (DOS) 和原子投影态密度 (PDOS) 如图 3 和图 4 所示 (以费米能级作为能量参考零点). 电子自旋极化导致 α - MoO_3 的能带在费米能级附近产生明显的自旋分裂, 导带底的上旋电子态能量降低至费米能级以下, 与价带顶的下旋电子态发生交叠, 使能带呈现金属特征. 但是由于层堆叠方向相邻 MoO_6 八面体层之间的电子不发生明显交叠, 如图 3 能带结构中 Z - T 和 S - X 路径上的能量不发生色散, 因此在层堆叠方向上电子不能形成定向运动, 这说明即使是费米能级横跨导带底上旋带, 在 α - MoO_3 的层堆叠方向上也不能导电, 而在 MoO_6 八面体层平行方向电子输运具有金属电导特征. 由于 DFT 计算是一种基态方法, 系统在激发过程中从 (N) 电子到 $(N1)$ 电子的交换-不连续导致激发态的计算存在误差, 但是 α - MoO_3 能带计算结果和实验结果的差异并不主要是由计算误差引起的, 而是因为实验测量的带隙实际为光激发电子跃迁的光学带隙 (吸收或发射光子的能量), 必须满足能量、动量和自旋态守恒. 虽然自旋极化计算表明 α - MoO_3 能带在带边附近发生

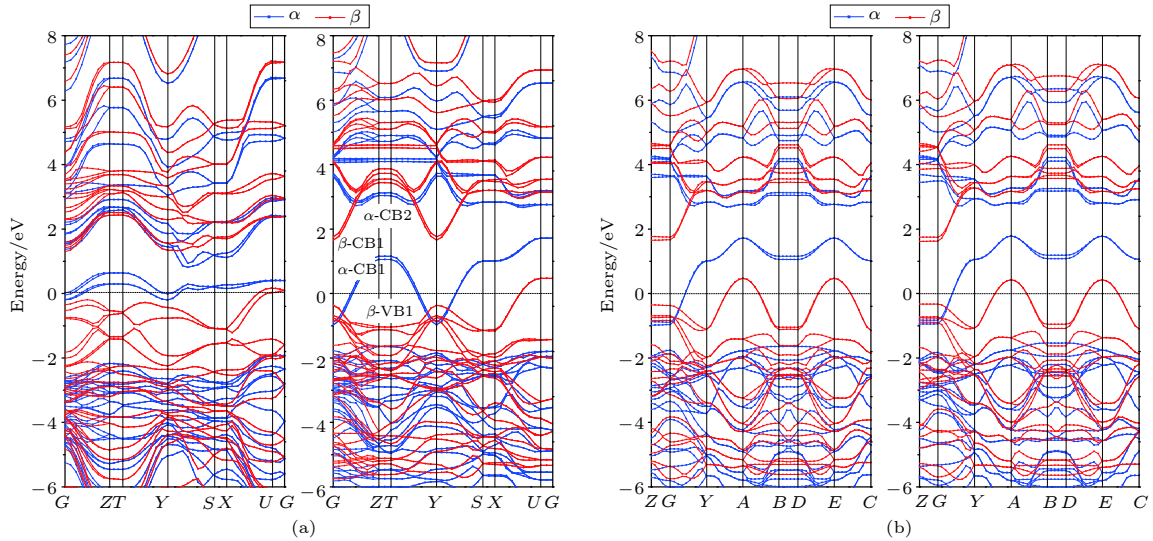


图 3 用PW91 泛函(左图)和HSE06 泛函(右图)计算的(a) α - MoO_3 和(b) MoO_3 -II 能带结构, 费米能级作为能量参考零点(水平虚线)

Fig. 3. Band structures of (a) α - MoO_3 and (b) MoO_3 -II calculated by PW91 functional (left panels) and HSE06 functional (right panels), with the Fermi energy level being set as reference energy zero (horizontal dot line).

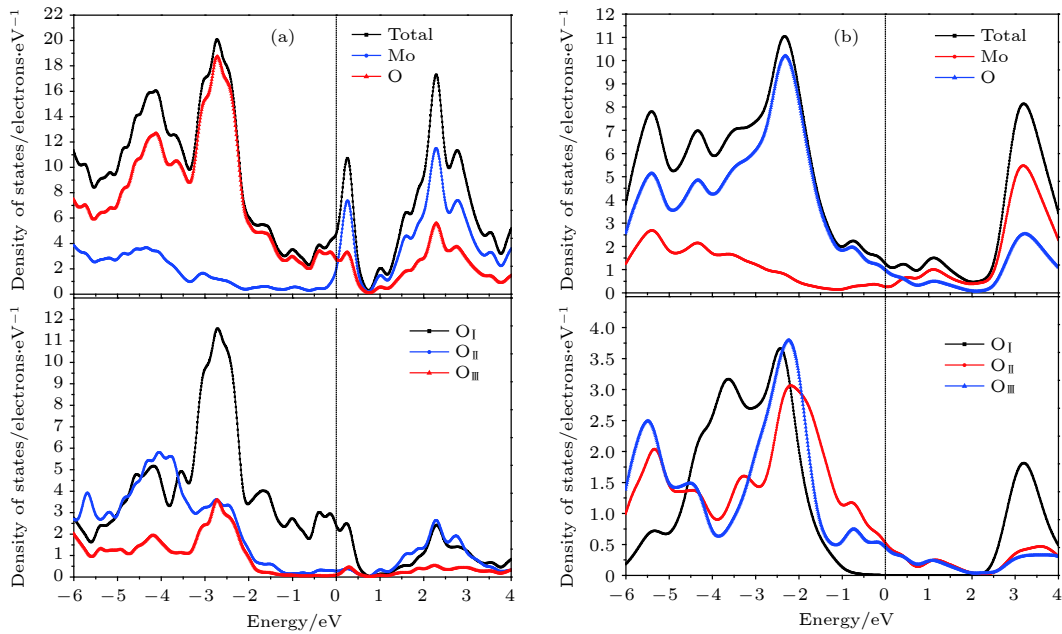


图 4 (a) α - MoO_3 和(b) MoO_3 -II 的 DOS, Mo 和 O 的 PDOS

Fig. 4. The total density of states, Mo and O atomic projected density of states for (a) α - MoO_3 and (b) MoO_3 -II.

明显的自旋分裂导致 α -CB1 自旋带穿过费米能级, 但是带边光电子跃迁只能是由 β -VB1 能带向 β -CB1 能带或由 α -CB1 能带向 α -CB2 能带垂直跃迁, 因此会出现明显的光吸收边(光学带隙), 如图 3 右图所示. 表 2 列出了光学带隙计算值, 结果表明 PW91 泛函计算的光学带隙偏小, 而用 HSE06 泛函计算的光学带隙与其他文献报道的实验结果非常接近, 能够计算出精确的电子结构, 证明了本文

采用的理论计算方法的合理性和计算结果的精确度. 用 PW91 泛函计算的 α - MoO_3 光学带隙宽度为 1.38—1.64 eV, 明显小于文献报道的 α - MoO_3 带隙宽度 3.0 eV, 而 HSE06 泛函的计算值分别为 2.14—2.85 eV, 与实验值非常接近^[29]. 此外, PW91 和 HSE06 计算得到的能带结构色散曲线变化特征类似, 除了光学带隙的大小有所不同, HSE06 泛函计算的色散曲线更加准确, 即 α - MoO_3 费米能

表 2 α -MoO₃ 和 MoO₃-II 光学能带带隙的计算值和文献报道实验数据

Table 2. The calculated optical band-gaps of α -MoO₃ and MoO₃-II in comparison with reported experimental data.

带隙/eV		α -MoO ₃	MoO ₃ -II
PW91/LDA + <i>U</i>	上旋态	1.38	2.99
	下旋态	1.64	2.01
HSE06	上旋态	2.85	2.92
	下旋态	2.14	2.12
实验值 ^[29]		3.0	—

级附近的 β -VB1, β -CB1, α -CB1 和 α -CB2 能带沿 *C-X* 和 *R-T* 路径的能量本征值发生简并, 这与文献报道的理论计算结果相一致^[41,44]. 因此计算光学性质时采用 HSE06 泛函会获得较为精确的结果. 与 α -MoO₃ 相比, 单斜相 MoO₃-II 的光学带隙与 α -MoO₃ 非常接近, 但自旋极化导致的自旋分裂更为明显, 如图 3(b) 所示. 这样的结果表明 MoO₆ 八面体层之间通过 vdW 作用形成堆叠, 堆叠方式不影响能带结构的基本特征, 但层间可能存在由自旋极化导致的自旋磁耦合. 值得注意的是, 由 PW91 泛函结合 LDA + *U* 方法预测 MoO₃-II 能带结构与采用 HSE06 泛函计算结果非常一致, 说

明不同交换相关泛函适用于不同的材料体系, 选择合适的交换相关泛函对提高计算电子结构的准确度具有重要意义.

用 HSE06 泛函计算了两种层合钼氧化物的 DOS 和 PDOS, 如图 4 和 5 所示. 价带顶 (VBM) 的电子态主要由 O 原子的 2p 轨道 (O-2p) 组成, 而 O-2p 态和 Mo-4d 态 (Mo 原子的 4d 轨道) 组成的杂化态的能量本征值分布在 6—2 eV 范围. 导带 (CB) 由主要的 Mo-4d 轨道与少部分 O-2p 电子态杂化而成. 另外, 不同位置氧原子的 PDOS 存在明显的差异, 如图 4 所示. 两种化合物的扭转共棱 MoO₆ 八面体上都有三种不同的氧原子 (不同的物理化学环境), 分别由不同的颜色标识: 顶点原子 O_I 单独与 Mo 原子配位成键, 共角氧原子 O_{II} 为与两个 Mo 原子形成不对称配位, 而共棱氧原子 O_{III} 则与三个 Mo 原子三重配位成键. 两氧化钼晶体结构模型中分别定义 *a* 和 *c* 轴 (晶格矢量 *a* 和 *c*) 为弱 vdW 力结合方向 (与层平面方向垂直), 所以 O_I-Mo-O_I 和 O_{II}-Mo-O_{II} 分别沿着 *c* 轴和 *a* 轴方向成键, 而 O_{III}-Mo-O_{III} 成键沿着 *b* 轴 (晶格矢量 *b*) 方向. VBM 电子态主要由 O_{II} 和 O_{III} 的 2p 轨道组成 (如图 4 和图 5 所示), 这些氧原子轨道位于层平面上, 并垂直于相应的

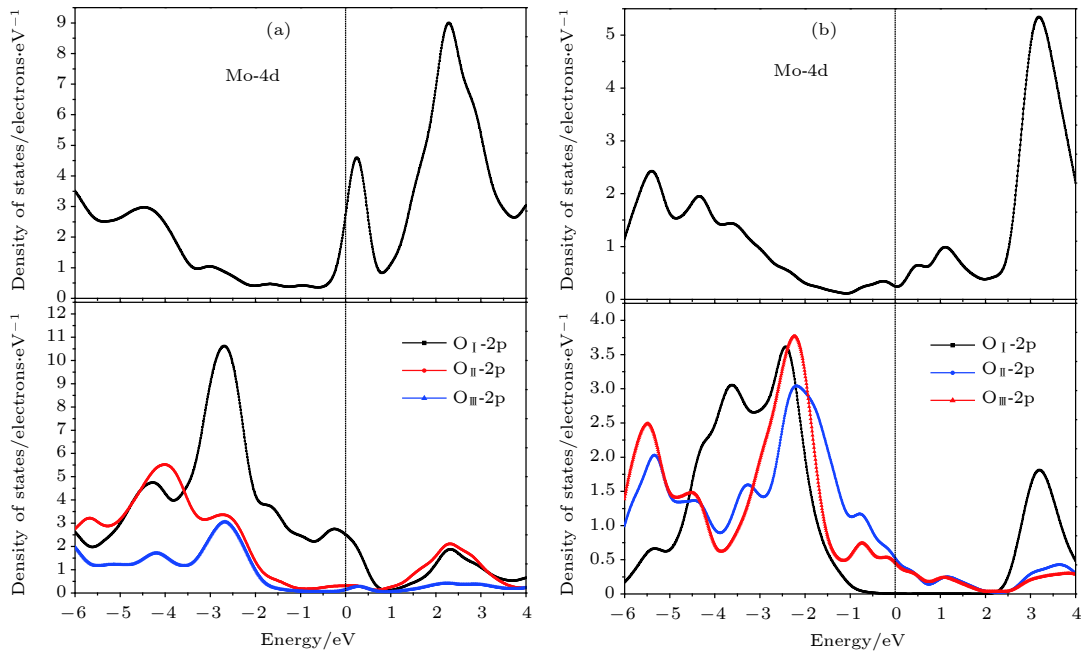


图 5 (a) α -MoO₃ 和 (b) MoO₃-II 的 PDOS 的轨道成分: Mo 原子的 4d 轨道成分 (上图) 和三种等价氧原子 O_I, O_{II} 和 O_{III} 的 2p 轨道成分 (下图)

Fig. 5. Partial orbital components of atomic projected density of states for (a) α -MoO₃ and (b) MoO₃-II: Mo-4d orbital (above panels) and O-2p orbital (below panels) of three equivalent oxygens O_I, O_{II} and O_{III}.

O—Mo—O 键. 导带底 (CBM) 电子态主要由层平面内的 Mo-4d 轨道组成, 与少部分 O_{II} 原子 2p 轨道形成杂化. 这些结果表明, 层状氧化钼的 VBM 主要由平面内 O_{III} 和 O_{II} 原子 2p 轨道杂化而成, 而 CBM 则来自于 O_{II} 和 Mo 原子平面内 2p 和 4d 轨道的贡献. 此外, 用 HSE06 泛函计算的 MoO₃ EA 和 IP 与文献报道的 UPS 和 IPES 测量实验数据比较接近, 进一步证明了本文所采用的理论计算方法的可靠性和计算结果的精确度. 表 3 中列出了两种 MoO₃ 的 EA 和 IP 计算值以及用于比较的实验数据^[29].

3.4 磁特性

虽然能带结构和 DOS 表现出的 α -MoO₃ 电子

表 3 用 PW91 梯度校正泛函和 HSE06 杂化泛函计算的两种层堆叠钼氧化物的 EA 和电 IP, 最后一行中列出文献 [29] 中 α -MoO₃ 的实验结果
Table 3. The calculated electron affinity (EA) and ionization potential (IP) of two laminated molybdenum oxides employing PW91 and HSE06 functionals respectively. The experimental results of α -MoO₃ from Ref. [29] are also listed for comparison.

		α -MoO ₃		MoO ₃ -II	
		EA/eV	IP/eV	EA/eV	IP/eV
计算	PW91	6.555	7.94	6.11	8.12
	HSE06	6.615	8.76	6.17	8.29
	实验	6.700	9.68	—	—

自旋能级分裂并不明显, 但上旋和下旋电子态的完整自旋对称性遭到破坏. 图 6(a) 中的 α -MoO₃ 自旋密度的等值面空间分布表明, 自旋极化导致不同电子自旋态在空间非对称分布, 使 MoO₆ 八面体构成的二维原子层的内部和表面氧原子 O_I 周围分别分布上旋和下旋态电子, 并且上旋态密度高于下旋态电子密度, 因而 MoO₆ 层内部和表面呈现亚铁自旋磁耦合, α -MoO₃ 总的自旋或净自旋 (磁矩) 较小. MoO₃-II 的自旋密度分布与 α -MoO₃ 类似, 因自旋极化使自旋态失去了空间对称性 (如图 6(b) 所示), 下旋电子分布在 MoO₆ 八面体内的 Mo 和 O_I 附近, 而其他氧原子周围分布着较高密度的上旋电子, 因此呈现亚铁自旋磁有序, 净自旋密度较低. 由此可以推测 O_I 空位将会对 α -MoO₃ 的磁矩产生重要影响, 并且由于实验报道表明氧化钼的磁性来源于原子空位缺陷, 因此为了研究原子空位对磁性的影响, 通过构建 α -MoO₃ 的 1 × 2 × 2 和 MoO₃-II 的 2 × 2 × 2 的超胞并删除其中的某一原子来模拟含有不同点空位缺陷的晶体结构 (空位的浓度为 6%), 并进行几何优化和自旋极化电子结构计算, 从而分析磁性产生的原因和机理. 含点空位 MoO₃ 体材料的部分 DOS (区分上旋和下旋态) 计算结果如图 7 所示, 表明费米能级附近的电子本征态出现了明显的自旋分裂, 主要来源于 Mo-4d 轨道的自旋极化, 形成的磁矩随空位的种类和含量发生变化, 其中 Mo 空位和三种不等价氧原子

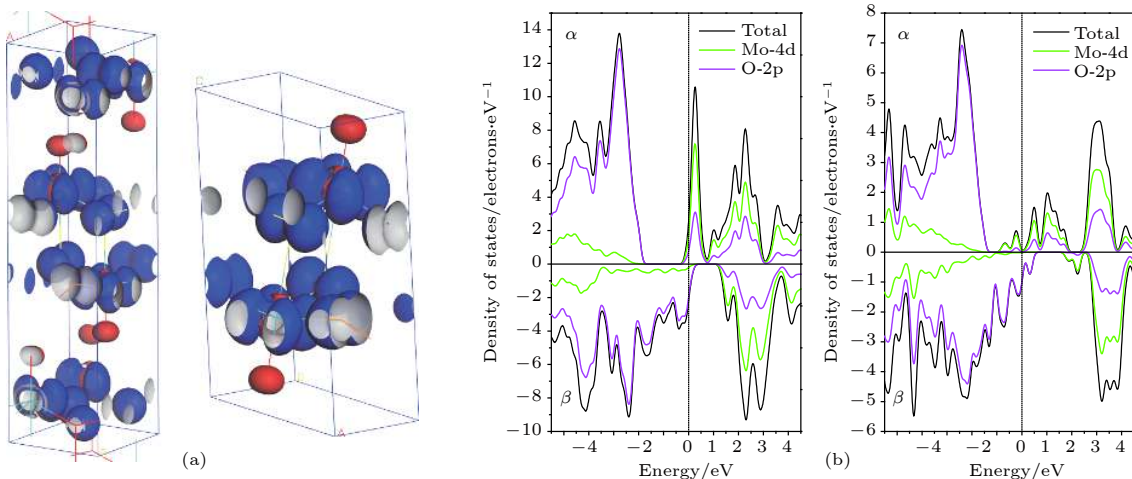


图 6 α -MoO₃(左图) 和 MoO₃-II(右图) 的 (a) 自旋分布的等密度面空间分布, 自旋密度等值面密度为 0.05 electrons/Å³; (b) Mo-4d 和 O-2p 的部分 DOS(上旋态 α 和下旋态 β), 费米能量为能量参考零点 (垂直虚线)

Fig. 6. (a) The spin distribution representing as spin density isosurface contoured at 0.05 electrons/Å³ and (b) the spin-resolved partial DOS of Mo-4d and O-2p with Fermi energy being referenced as energy zero indicated by vertical dashed line, for α -MoO₃ (left panels) and MoO₃-II (right panels).

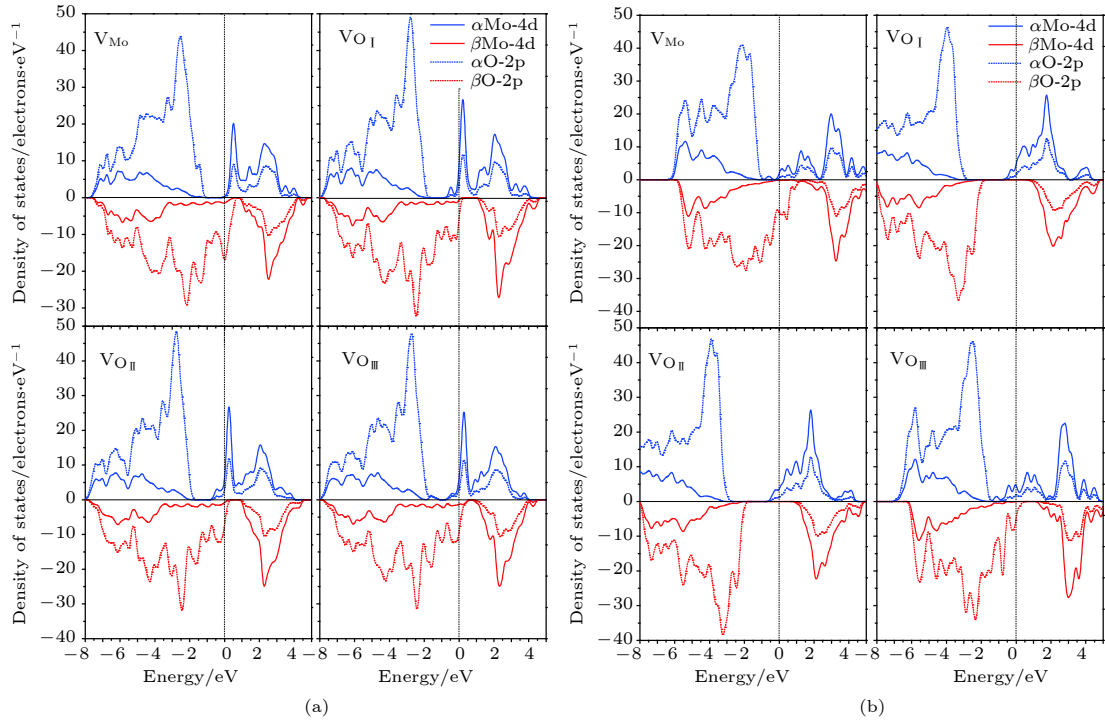


图 7 含有 6% Mo 空位、O_I 空位、O_{II} 空位和 O_{III} 空位的 (a) α -MoO₃ 和 (b) MoO₃-II 缺陷晶体的 Mo-4d 和 O-2p 的部分 DOS (上旋态 α 和下旋态 β), 费米能量为能量参考零点 (垂直虚线)

Fig. 7. The spin-resolved partial DOS of Mo-4d and O-2p for (a) α -MoO₃ and (b) MoO₃-II crystals with 6% Mo, O_I, O_{II} and O_{III} vacancies respectively. The Fermi energy is referenced as energy zero indicated by vertical dashed line.

空位分别表示为 V_M, V_{O-I}, V_{O-II} 和 V_{O-III}. 引入氧空位引起的磁矩明显大于钼空位, 产生的磁矩来源于相邻 MoO₆ 层之间的自旋铁磁耦合.

图 8 为含 O_I 和 O_{II} 空位氧化钼的等自旋密度面的空间分布图. O_I 空位周围的自旋密度呈现平面等腰三角形状, 表明空位与近邻的三个 Mo 原子发生较强的自旋极化, 在远离 Mo 和 O 原子的位置只出现少量自旋磁矩. 一般情况下, 一个氧空位作为施主可以在系统中留下两个电子, 而 Muliken 电荷布居分析表明, 三个相邻 Mo 原子中每个原子上的电荷为 1.29 (无空位的计算值为 1.46), 相当于具有 3.87 (4.38) 个价电子. 这表明 0.51 个电子已经从 O_I 空位转移到了三个相邻的 Mo 原子上, 导致钼离子的价态降低. Mo^{P+} 离子具有部分占据的 d 轨道子壳层, 在 Mo^{P+} 离子的上旋和下旋 d 轨道上占据的电子数不同会产生净磁矩. 表 4 列出了不同空位的氧化钼总自旋值 (净磁矩), 可以推测引入 O_I 和 O_{II} 空位所产生的净磁矩将会随空位浓度增加逐渐增大. 此外, 采用不同非局域交换相关泛函计算结果都表明, Mo 空位的存在使可提供的单电子占据 d 轨道数减少而使总自旋磁矩降低, 但

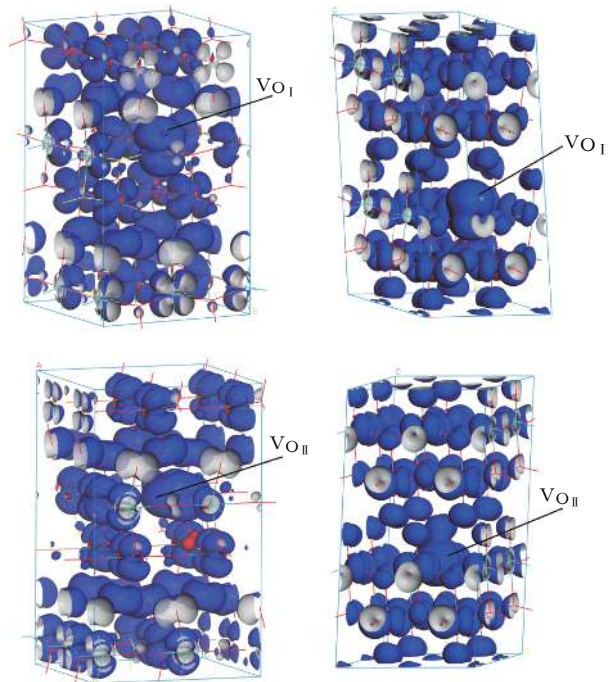


图 8 α -MoO₃ (左图) 和 MoO₃-II (右图) 含有 6% O_I (上图) 和 O_{II} (下图) 空位的自旋密度等值面, 等值面的密度为 0.05 electrons / Å³

Fig. 8. The isosurface of spin density of α -MoO₃ (left images) and MoO₃-II (right images) with 6% O_I (above images) and O_{II} (below images) vacancies respectively. The isosurfaces are contoured at 0.05 electrons/Å³.

表 4 不同点空位类型 MoO₃ 晶体的总自旋值 (每个单胞), 点空位浓度为 6%

Table 4. The total spin values (per unit cell) of MoO₃ configurations with different vacancies of 6% concentration.

总自旋 $\hbar \cdot \text{bar}/2/\text{单胞}$	完整晶体	V _{Mo}	V _{O-I}	V _{O-II}	V _{O-III}
α -MoO ₃	8.206	7.7855	8.235	8.244	8.214
MoO ₃ -II	4.395	3.995	4.770	4.800	4.378

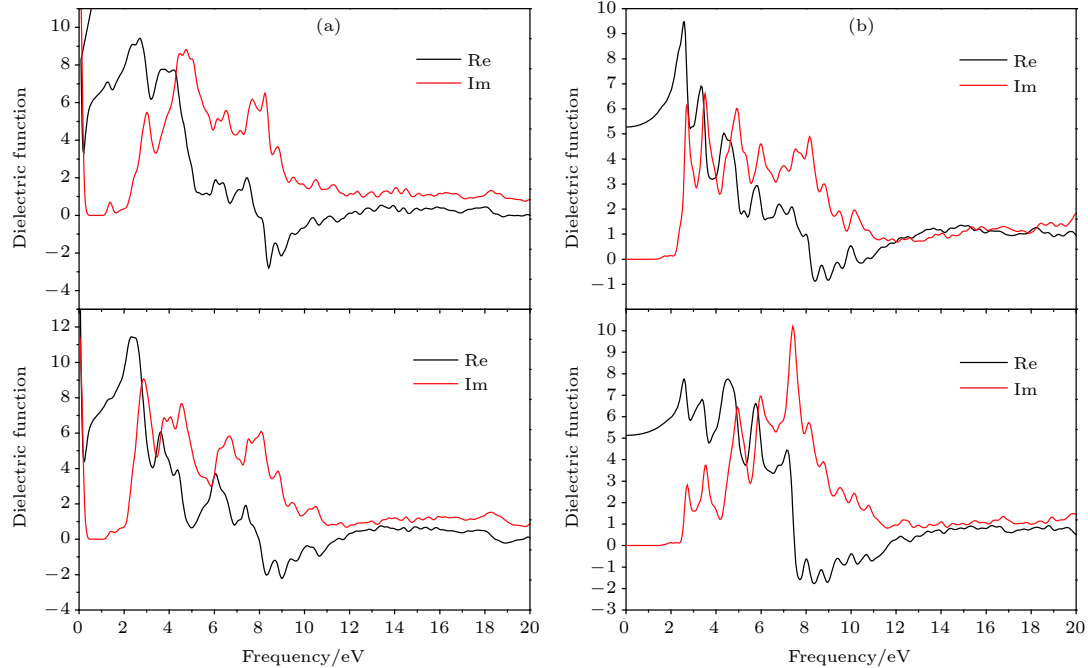


图 9 (a) α -MoO₃ 和 (b) MoO₃-II 介电函数谱线, 入射非偏振光分别沿着原子层平面的垂直(上图) 和平行(下图) 方向入射

Fig. 9. The calculated dielectric functions of (a) α -MoO₃ and (b) MoO₃-II with the light incident along the directions perpendicular (above panels) and parallel (below panels) to atomic-layer plane respectively.

O_{III}空位的存在对 MoO₃ 净磁矩影响不大. 对于 α -MoO₃ 缺陷晶体, O_I 和 O_{II}空位的存在导致费米能级附近的 Mo-4d 轨道电子自旋分裂增大, 使自旋极化产生的净自旋升高, 虽然 Mo 和 O_{III}空位并没有明显造成各轨道电子态的自旋能级分裂发生变化, 但 Mo 空位使 Mo-4d 轨道成分的电子态密度降低, 导致总自旋略微减小. 对于 MoO₃-II 晶体, O_I 和 O_{II}空位使较高能级的 O-2p 和 Mo-4d 轨道电子产生自旋分裂, 上旋态能级降低导致费米能级附近提高了自旋极化的上旋电子态密度, 从而导致净磁矩增加, 而 Mo 和 O_{III}空位对电子自旋极化状态的影响与 α -MoO₃ 类似. MoO₃ 的磁性主要来源于 Mo-4d 轨道成分的电子自旋极化.

3.5 光学特性

层状氧化钼是一种有效的光电子和光催化材料, 因此有必要对层状氧化钼块体材料 α -MoO₃ 和 MoO₃-II 进行详细的光学性能研究. 由于采用

PW91 泛函, 带隙 2.0 eV 偏低, 吸收边 (截至频率) 比用 HSE06 泛函计算的结果低得多, 因此用 HSE 06 泛函计算 α -MoO₃ 和 MoO₃-II 的光学性质, 包括介电函数的虚部随频率的变化以及光吸收谱, 结果如图 9 和图 10 所示. 在本研究中只考虑了垂直光激发过程, 而更准确地描述光吸收需要将声子辅助激发包括在内, 并且入射光采用如实际应用相似的非偏振光分别沿着 MoO₆ 八面体层堆叠的层平面垂直和平行方向入射. 层状 MoO₃ 介电函数谱线在 0—12 eV 频段出现多个谱峰, 谱线波动幅度随着频率的增加逐渐减小, 在超过 12 eV 以后趋近于稳定值. 非偏振光的入射方向对 α -MoO₃ 介电函数的影响较小, 但 MoO₃-II 的光各向异性非常明显. 介电函数虚部的峰值来自于价带到导带的电子激发, 根据虚部介电谱峰可以分析对应的电子跃迁. 两种 MoO₃ 复介电函数虚部的谱峰主要源自从价带 O 离子 2p 态向导带 Mo 离子 4d 态的电子跃迁. 由于 α -MoO₃ 结构中的扭曲共棱 MoO₆ 八面

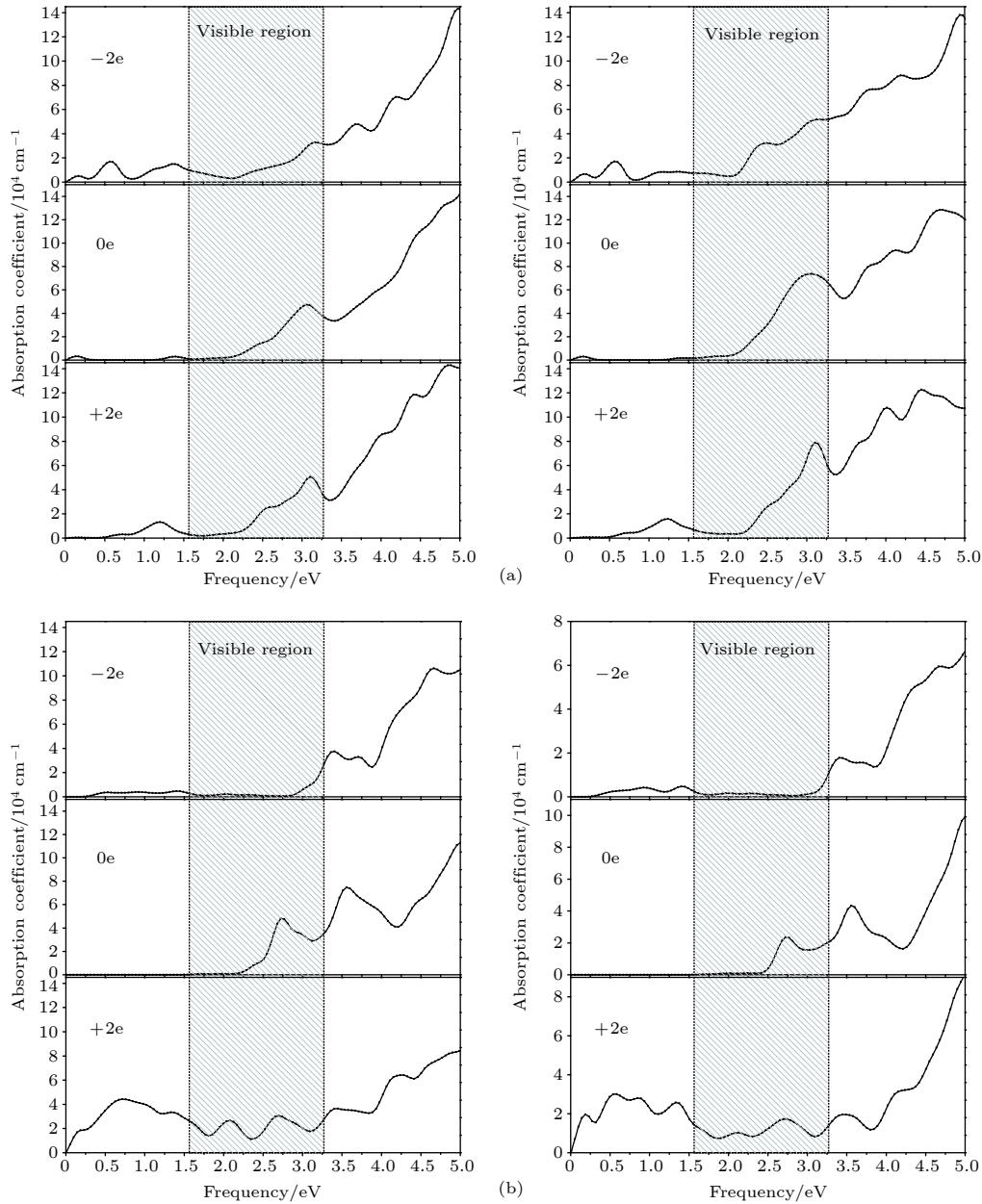


图 10 (a) α - MoO_3 和 (b) MoO_3 -II 在不同带电 ($-2e$ — $+2e$ /单胞) 状态下的光吸收谱, 入射非偏振光分别沿着原子层平面的垂直(左图)和平行(右图)方向入射

Fig. 10. The calculated absorption spectra of (a) α - MoO_3 and (b) MoO_3 -II with the light incident along the directions perpendicular (left panels) and parallel (right panels) to atomic-layer plane respectively, under different charge loading ($-2e$ — $+2e$ per unit cell).

体片层以 ABA 模式按照层间错位排列方式堆叠, 所以在相邻 MoO_6 八面体层之间形成电偶极矩, 而按照 AAA 模式层堆叠的 MoO_3 -II 不存在层间偶极矩. 这种层间电偶极矩阵在外电场作用下产生转向极化所需的时间(弛豫时间)相当长, 因此只有在长时间的静电场作用下才能完成极化过程, 而在交变电场作用下则不能参与介电响应, 导致 α - MoO_3 介电函数虚部在频率为零时出现一个不为零的峰值(如图 9(a) 所示). α - MoO_3 能带结构中的上旋

态能带 α -CB1 在 G - Z - T - Y 区域出现了微小的简并分裂并且费米能级穿过该能带(如图 3(a) 右图所示), 所以在频率(能量)极小的光激发下产生光电电子跃迁, 导致在频率 $f \rightarrow 0$ 时 α - MoO_3 介电函数虚部不为零. 而 MoO_3 -II 能带在费米能级附近不存在这种微小的简并分裂, 如图 3(b) 右图所示, 在频率 $f \rightarrow 0$ 时介电函数虚部为零.

两种 MoO_3 的光吸收谱都在可见光范围的部分区域和紫外区出现明显的特征谱峰, 最高峰值都

分布在紫外区. 为了更有效地利用太阳能和实现光电子材料的应用, 需要通过诱导空位等多种方法将氧化钼的带隙调窄. 两种氧化钼的光吸收谱计算结果中都在可见光区出现了一个明显的吸收峰, 分别位于 α - MoO_3 的吸收峰位于 3.10 和 2.73 eV 附近. 此外, 入射光沿着层平面方向入射时, 可见光区的吸收边发生蓝移, 并且特征峰吸收强度明显增高 (α - MoO_3) 和降低 (MoO_3 -II), 说明两种 MoO_3 结构具有典型的光吸收各向异性. 近期报道的实验中也发现了类似的光学各向异性^[45]. 光学吸收主要来源于价带 O-2p 电子到导带 Mo-4d 态的电子跃迁, 而光吸收的各向异性则与向导带底跃迁电子 p 轨道的不同方向有关. α - MoO_3 的 p_x 和 p_y 态位于 VBM, 而 p_z 态仅分布在一个能量略低的范围. 对于在 MoO_6 八面体平面内偏振的入射光, 光电子跃迁为 VBM 附近 p_x 和 p_y 电子向 CBM 跃迁, 因而沿着 vdW 结合方向入射的光吸收边较小, 如图 10(a) 所示. MoO_3 -II 也存在类似的光电子跃迁机制.

为了研究层状 MoO_3 的电致变色性能, 计算其承载不同电荷量 $-2e$ — $+2e$ /单胞 (平均每个金属离子承载 $0.25e$ — $0.50e$ 电荷量, e 为基本电荷电量) 情况下的光吸收特性, 计算结果如图 10 所示. 可见光区谱线特征 (截至频率、峰位和峰值) 随着带电量 and 电荷类型的变化而发生明显的转变 (如图 10 阴影区域), 并且随着带电量增加在红外波段出现了明显的吸收峰. 当带负电荷以后, α - MoO_3 和在可见光区的吸收降低, 峰形谱线转变平缓单增曲线, 在红外区出现较弱的吸收作用; 而 MoO_3 -II 在可见光区的吸收完全消失, 吸收带边蓝移到了紫外区. 当带正电荷以后 α - MoO_3 的可见光区吸收峰变得更加尖锐; 而 MoO_3 -II 可见光区低频段 (红光区) 又出现了一个较弱的吸收峰, 并且远红外和近红外出现多个明显的吸收峰, 使截至频率向红外区扩展至小于 0.5 eV. MoO_3 带负电时, 主要由 Mo-4d 态组成的导带底被电子占据, 使 Mo 离子的价态向较低的氧化态转变, 而具有多价态 Mo 离子将随着价态 (氧化还原态) 变化呈现不同颜色, 导致光学性质产生相应的改变; 当体系带正电时, 主要由 O-2p 态组成的价带顶电子发生电离 (形成空穴), 但对于 MoO_3 -II 价带顶还有一部分 Mo-4d 轨道成分, 导致 Mo 离子的价态向更高氧化态转变 (不同 Mo 离子价态呈现不同的颜色), 因此 α - MoO_3 可见光区吸收峰无明显变化, 而 MoO_3 -

II 在可见光区低频段又出现显著的吸收峰. 同样可以预测, 通过 n 型和 p 型掺杂分别在导带和价带产生电子和空穴载流子也将会使两种 MoO_3 的光学性质产发生类似的变化, 并随着带电状态不同呈现不同的颜色, 可以由掺杂控制颜色. 此外, 带电条件下在红外区产生的光吸收来源于电子或空穴的带内 (intraband) 跃迁. 以上光学性质的计算结果表明, α - MoO_3 和 MoO_3 -II 在可见光区具有鲜明的特征颜色, 光吸收谱随着带电状态发生显著变化, 可作为电致变色材料应用于电力设备漏电检测, 并且在紫外波段具有较高的吸收率, 也可用作紫外光电子探测器材料.

4 结 论

通过基于密度泛函理论的第一原理计算, 利用 PBE 和 PW91 梯度校正泛函和 HSE06 杂化泛函对两种层状氧化钼 α - MoO_3 和 MoO_3 -II 的晶体结构、层间解离能、电子结构、磁和光学性质进行理论研究. PW91 半局域泛函可以合理地描述层间的范德瓦耳斯力, 能够准确地预测层间的能隙, 而 HSE06 杂化泛函方法可以精确地计算电子结构. 两种层状氧化钼的单层解离能都很低, 说明单层结构很容易从块状结构中剥离出来. 原子和轨道投影态密度表明了二维电子结构特征. 自旋极化的计算结果表明两种氧化钼的层间存在着亚铁自旋磁耦合, 形成明显的净磁矩. Mo 空位降低了自旋极化 d 轨道的电子态密度, 使净磁矩降低, 而 O_I 空位能使 MoO_3 中的下旋态密度降低, 导致净磁矩显著增加. O_{II} 空位的存在导致 O-2p 和 Mo-4d 轨道电子产生自旋分裂增大, 提高了自旋极化的上旋电子态密度而使净磁矩增加. Mo-4d 轨道成分的电子自旋极化是 MoO_3 的磁性主要来源. 光吸收谱计算结果表明 MoO_3 层状材料具有可见光区响应的电致变色光学性质. 计算结果对于设计基于氧化钼的层叠异质结构光电子器件具有重要意义.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439
- [2] Lin S Y, Wang C M, Kao K S, Chen Y C, Liu C C 2010 *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **53** 51
- [3] Rahmani M, Keshmiri S, Yu J, Sadek A, Al-Mashat L, Moafi A, Latham K, Li Y, Wlodarski W, Kalantar-zadeh K 2010

- Actuat. B: Chem.* **145** 13
- [4] Chen Y, Lu C, Xu L, Ma Y, Hou W, Zhu J J 2010 *Cryst. Eng. Commun.* **12** 3740
- [5] Huang L, Xu H, Zhang R, Cheng X, Xia J, Xu Y, Li H 2013 *Appl. Surf. Sci.* **283** 25
- [6] Kumar V, Sumboja A, Wang J, Bhavanasi V, Nguyen V C, Lee P S 2014 *Chem. Mater.* **26** 5533
- [7] Sreedhara M, Matte H, Govindaraj A, Rao C 2013 *Chem. Asian J.* **8** 2430
- [8] Balendhran S, Deng J, Ou J Z, Walia S, Scott J, Tang J, Wang K L, Field M R, Russo S, Zhuiykov S, Strano M S, Medhekar N, Sriram S, Bhaskaran M, Kalantar-zadeh K 2013 *Adv. Mater.* **25** 109
- [9] Zhou G, Xu X, Yu J, Feng B, Zhang Y, Hu J, Zhou Y 2014 *Cryst. Eng. Commun.* **16** 9025
- [10] Liu D, Lei W W, Hao J, Liu D D, Liu B B, Wang X, Chen X H, Cui Q L, Zou G T, Liu J, Jiang S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 023513
- [11] Baker B, Feist T P, Mccarron E M 1995 *J. Solid State Chem.* **119** 199
- [12] Wang F, Pang Z, Lin L, Fang S, Dai Y, Han S 2009 *J. Magn. Mater.* **321** 3067
- [13] Peng H, Li J, Li S S, Xia J B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092411
- [14] Han X, Lee J, Yoo H I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 100403(R)
- [15] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630
- [16] Gacic M, Jakob G, Herbort C, Adrian H, Tietze T, Brück S, Goering E 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205206
- [17] Hu J, Zhang Z, Zhao M, Qin H, Jiang M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 192503
- [18] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U, Rao C N R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161306(R)
- [19] Zuo X, Yoon S D, Yang A, Duan W H, Vittoria C, Harris V G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C508
- [20] Rahman G, García-Suárez V M, Hong S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184404
- [21] Wang F, Pang Z, Lin L, Fang S, Dai Y, Han S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144424
- [22] Peng H, Xiang H J, Wei S H, Li S S, Xia J B, Li J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017201
- [23] Thakur P, Cezar J C, Brookes N B, Choudhary R J, Prakash R, Phase D M, Chae K H, Kumar R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 062501
- [24] Okumu J, Koerfer F, Salinga C, Wutting M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7632
- [25] Wang F, Pang Z, Lin L, Fang S, Dai Y, Han S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134407
- [26] Ding H, Ray K G, Ozolins V, Asta M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 012104
- [27] Peelaers H, Van de Walle C G 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 305502
- [28] Ding H, Lin H, Sadigh B, Zhou F, Ozolins V, Asta M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 15565
- [29] Kröger M, Hamwi S, Meyer J, Riedl T, Kowalsky W, Kahn A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123301
- [30] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [31] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [32] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [33] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, Scuseria G E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 224106
- [34] Cococcioni M, Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [35] Kress G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [36] Milman V, Lee M H, Payne M C 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16300
- [37] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [38] Marzari N, Vanderbilt D, Payne M C 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1337
- [39] Chantis A N, Christensen N E, Svane A, Cardona M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205205
- [40] Frommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [41] Segall M D, Shah R, Pickard C J, Payne M C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [42] Negishi H, Negishi S, Kuroiwa Y, Sato N, Aoyagi S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064111
- [43] Kalantar-zadeh K, Tang J, Wang M, Wang K L, Shailos A, Galatsis K, Kojima R, Strong V, Lech A, Wlodarski W, Kaner R B 2010 *Nanoscale* **2** 429
- [44] Dandogbessi B S, Akin-Ojo O 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 055105
- [45] Zhong M Z, Zhou K, Wei Z M, Li Y, Li T, Dong H L, Jiang L, Li J B, Hu W P 2018 *2D Mater.* **5** 035033

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of laminated molybdenum oxides*

Li Lin¹⁾ Sun Yu-Xuan²⁾ Sun Wei-Feng^{2)†}1) (*State Grid Heilongjiang Electric Power Company Limited Electric Power Research Institute, Harbin 150040, China*)2) (*Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*)

(Received 4 November 2018; revised manuscript received 18 December 2018)

Abstract

According to the pseudopotential plane-wave method of first-principles calculation based on the spin density functional theory, the electronic structure, magnetic and optical properties of laminated molybdenum oxides (orthonormal and monoclinic MoO_3) are studied theoretically. The interlaminar dissociation energy, band-structure, spin polarization, dielectric function, and the optical absorption/reflectivity in a charged state are systematically calculated to explore the potential technology applications of laminated MoO_3 as electrochromic or electromagnetic materials in optoelectronic devices. The semilocal GGA-PW91 and nonlocal HSE06 exchange-correlation functional are employed to obtain the more accurate crystal structure and band gap respectively. The cleavage energy results indicate that the single layers can easily flake off from the bulk material of these molybdenum oxides. The band structure and atomic-projected density of states prove that the conduction band minimum and valence band maximum are mainly derived from the atom-orbitals bonding oriented in layer-plane, representing characteristic two-dimensional electronic structure. The spin polarized calculations imply that the evident magnetic-moment will engender in MoO_6 octahedron layers of the perfect MoO_3 due to the substantial spin polarization of Mo and vertex O atoms which are ferromagnetic-coupling to produce significant net magnetic moments, essentially accounting for the magnetic source of bulk MoO_3 . The Mo vacancy reduces the electronic density of states derived from the spin polarized d-orbitals, leading the net magnetic moment to decrease, while the O_I vacancy can reduce the density of spin-down states in the MoO_3 , resulting in the significant improvement of net magnetic moment. The existence of O_{II} vacancy leads to the energetic spin-splitting of O-2p and Mo-4d orbital states, and thus increasing net magnetic moment by raising the electronic density of polarized spin-up states. The electron spin polarization of Mo-4d orbital component dominantly contributes to the bulk magnetism. The laminated MoO_3 presents a significant optical response in the visible region with obvious anisotropy of optical absorption spectra, which will represent a considerable blue shift or new low-frequency absorption peaks for visible light when loading charges. The calculation results demonstrate that the laminated molybdenum oxides have evident electrochromic property with controllable magnetic moment, which provides theoretical basis and technical data for developing novel functional materials with high performance to be used in electromagnetic or optoelectronic devices.

Keywords: laminated molybdenum oxide, first-principles calculation, electronic structure, electrochromic material

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.Ci, 78.20.Jq

DOI: [10.7498/aps.68.20181962](https://doi.org/10.7498/aps.68.20181962)

* Project supported by China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2013M531058) and the 2018 Comprehensive Plan of Heilongjiang Electric Power Co., Ltd., China (Grant No. 52243717000V).

† Corresponding author. E-mail: sunweifeng@hrbust.edu.cn