

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控 · 封面文章

MoS₂ 中 S 原子空位形成的非绝热动力学研究*

王月 马杰†

(北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2023 年 5 月 15 日收到; 2023 年 7 月 13 日收到修改稿)

缺陷是半导体领域中最核心的问题. 采用含时密度泛函方法, 模拟了 S 原子脱离 MoS₂ 晶格形成空位缺陷过程中的电子动力学行为, 发现该过程中存在显著的非绝热效应. 非绝热效应导致 S 原子需要消耗更多能量以脱离晶格形成空位缺陷. 随着 S 原子的初始动能增大, 其脱离晶格形成空位的能量势垒也持续增大, 并且在初始动能达到 22 eV 附近时发生了阶跃式的增长. 这是由朗道-齐纳电子跃迁和能级间库仑作用共同导致的. 非绝热效应还改变了脱离晶格的 S 原子上电荷的轨道分布, 以及晶格中缺陷附近的电荷分布. 此外, 还发现该过程中自旋轨道耦合十分重要, 必须被考虑. 本文阐明了 MoS₂ 中 S 原子空位的形成机制, 尤其是电子非绝热动力学的重要作用, 为进一步研究缺陷对材料物理性质的调控提供了理论基础.

关键词: 非绝热动力学, 空位缺陷, MoS₂, 含时密度泛函理论**PACS:** 61.72.jd, 61.80.Az, 68.55.Ln**DOI:** 10.7498/aps.72.20230787

1 引言

MoS₂ 作为二维过渡金属硫属化合物^[1] 中半导体材料的代表, 因其优异的理化性能和广阔的应用前景受到科研人员的持续关注. MoS₂ 具有高载流子浓度、强自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 等特点^[2,3], 在多种前沿基础研究领域受到重视, 例如光电子学、谷电子学和自旋电子学等^[3-6]. 在应用方面, MoS₂ 也可以作为核心材料用于多种应用场景, 例如场效应晶体管^[7]、传感器^[8]、柔性产品^[3] 和析氢反应^[9] 等. 实际应用中 MoS₂ 材料往往是含有缺陷的^[10]. 缺陷能改变 MoS₂ 的电子结构, 例如在带隙中引入缺陷态^[11,12]、改变局部载流子类型^[6,11,13] 以及降低肖特基势垒高度^[14,15], 能影响材料的光学响应^[16]、增强 MoS₂ 的析氢催化性能^[17] 等. 缺陷的出现虽然一定程度上改变了材料的固有属性, 但是也为人为改造材料理化性质, 使之朝着更适合人们

需求的方向发展提供了可能性^[10,18,19].

实验上发现 MoS₂ 中最主要的缺陷类型为 S 原子空位缺陷^[11]. 然而, Komsa 等^[20] 指出, 在透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 实验中观察到的 S 原子空位缺陷可能不是 MoS₂ 中固有的, 而是在实验过程中人为造成的. 这是因为 TEM 在扫描材料结构的过程中, 其高能电子束会对 MoS₂ 晶格造成损伤, 使 S 原子脱离晶格. 这种由电子束辐射导致的 S 原子空缺有 3 种形成机制: 电子与原子之间弹性碰撞导致的原子散射, 又称为“knock-on”损伤^[20,21]; 非弹性电子散射诱导的辐射分解和电离^[22-24]; 化学蚀刻^[25,26]. 当电子束能量较高时, S 原子空位缺陷主要由弹性碰撞引起^[27]. 碰撞发生后, S 原子从电子束获得一定的动能. 当这一能量足够大时, 原子将脱离晶格、不再复合, 即在 MoS₂ 晶格中留下一个空位缺陷. 分子动力学研究表明, S 原子脱离晶格所需的最小初始动能 (“knock-on” 阈值能量) 为 6.9 eV, 与系统的空位形

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: majie@bit.edu.cn

成能基本相等^[20]. 但是, 分子动力学是基于绝热近似的, 在模拟过程中电子始终处于基态, 因此体系的势能只与原子间相对位置有关而与初始动能无关. 在实际过程中, 由于 S 原子有很高的初始动能, S 原子脱离晶格形成空位必然是一个非绝热过程, 即电子会被激发到高能态的激发态. 非绝热效应也将影响包括 S 空位形成的阈值能量在内的一系列物理性质, 因此采用非绝热的模拟方法研究该过程十分必要.

本文基于含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT)^[28], 对单层 MoS₂ 体系中 S 原子空位缺陷的形成过程进行了一系列非绝热的模拟与分析研究. 通过改变 S 原子脱离晶格的初始动能, 研究了该变量对系统能量转化、本征能级变化、电子占据、电荷分布等物理性质的影响, 发现在该过程中存在的朗道-齐纳 (Landau-Zener, LZ) 电子跃迁现象是造成上述影响的根本原因. 通过比较非绝热模拟和绝热模拟结果之间的差异, 揭示了空位形成过程中的微观机制, 尤其是非绝热效应对电子动力学和缺陷形成的影响.

2 计算方法

2.1 计算模型

计算都采用第一性原理计算包 PWmat^[29,30] 实现. 为研究非绝热效应, 采用 PWmat 的实时含时密度泛函理论 (real-time TDDFT, RT-TDDFT) 计算模块进行模拟. 在所有模拟中, 采用局域密度近似 (local density approximation, LDA)^[31] 交换关联泛函和 ONCVSP (optimized norm-conservation Vanderbilt pseudopotential)^[32] 模守恒赝势. 若后文无特殊说明, 模拟中均考虑 SOC. 在 RT-TDDFT 计算中时间步长取为 0.1 fs, 波函数截断能量为 36 Ryd (1 Ryd = 13.6057 eV), k 点抽样只选取单 Γ 点. 图 1(a) 为单层 MoS₂ 的结构, 为研究 S 原子空位的形成, 搭建了 5×5 的超胞.

2.2 初始动能的选取

当完整的 MoS₂ 晶格受到高能电子束的轰击后, 表面的 S 原子将获得一定的动能, 从而有可能脱离晶格并形成空位. 内部的 Mo 原子由于受到两

侧 S 原子层的阻挡, 无法挣脱晶格^[20]. 因此, 只讨论 S 原子空位形成的过程, 即在模拟过程中只赋予一个 S 原子以较大的初始动能, 如图 1(b) 所示.

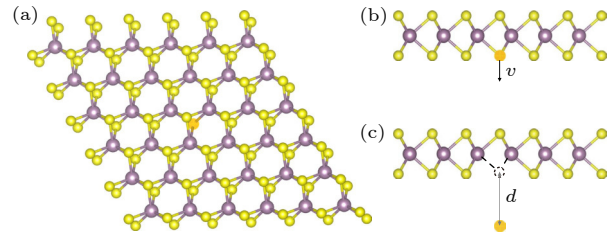


图 1 (a) 5×5 的完整 MoS₂ 超胞; (b) 发生弹性碰撞后, S 原子获得一定的初始速度 v 脱离晶格, 其速度方向垂直于晶格; (c) S 原子脱离晶格后运动到距离晶格为 d 的位置. 图中黄色球与紫色球分别代表 S 原子与 Mo 原子, 高亮的原子为脱离晶格的 S 原子

Fig. 1. (a) The 5×5 supercell of MoS₂; (b) after the elastic collision with electrons, the S atom gets an initial velocity v , whose direction is perpendicular to the lattice; (c) the moving distance d of the S atom after sputtering from the lattice. Yellow and purple balls represent the sulfur and molybdenum atoms, respectively. The highlighted ball represents the sputtered S atom.

高能电子束与 S 原子的碰撞过程符合相对论两体碰撞模型. 本文只考虑 S 原子初始速度垂直于 MoS₂ 平面的情况, 如图 1(b) 所示. 此时原子获得的最大动能符合^[21]:

$$E_k = \frac{\left[2\sqrt{E_e(E_e + 2m_e c^2)} + m_s v_0 c \right]^2}{2m_s c^2}, \quad (1)$$

其中, E_k 为碰撞后 S 原子的动能, 也是 S 原子在脱离晶格模拟过程中的初始动能. 它由入射电子动能 E_e 和碰撞前 S 原子在晶格中的振动速度 v_0 共同决定. m_e 与 m_s 分别为电子和 S 原子的质量, c 为光速.

根据密度泛函计算, MoS₂ 系统中 S 原子脱离晶格形成空位所需的最小动能约为 6.9 eV, 相应的高能电子束能量为 80—90 keV^[20,27]. 为了确保模拟中 S 原子能完全脱离晶格而不发生复合, 将 S 原子的最小初始动能取为 7.6 eV. 通常, TEM 中的电子束电压上限可达 300 kV, 且 MoS₂ 材料在该辐射能量下仍不会遭到严重损坏^[20,33], 此时 S 原子获得的初始动能接近 30 eV. 因此, 在 7.6—30.4 eV 内选取了不同的 S 原子初始动能, 进行了一系列 TDDFT 模拟, 以探究 S 原子脱离晶格形成空位过程中的电子动力学行为, 及其对缺陷形成的影响机制.

3 结果与讨论

3.1 S 原子脱离晶格的能量势垒

首先在绝热近似下模拟了 MoS₂ 中 S 原子脱离晶格的过程, 其能量势垒为 6.9 eV, 且不依赖于初始动能, 与文献 [20] 中的结果一致. 接着, 采用 TDDFT 方法, 非绝热地模拟了 MoS₂ 中 S 原子以不同初始动能脱离晶格束缚的过程, 系统 (包括 MoS₂ 晶格与脱离晶格的 S 原子) 势能 E_p 随 S 原子运动距离 d 的变化关系如图 2(a) 所示. 在非绝热模拟中, S 原子脱离晶格的势垒明显依赖于初始动能.

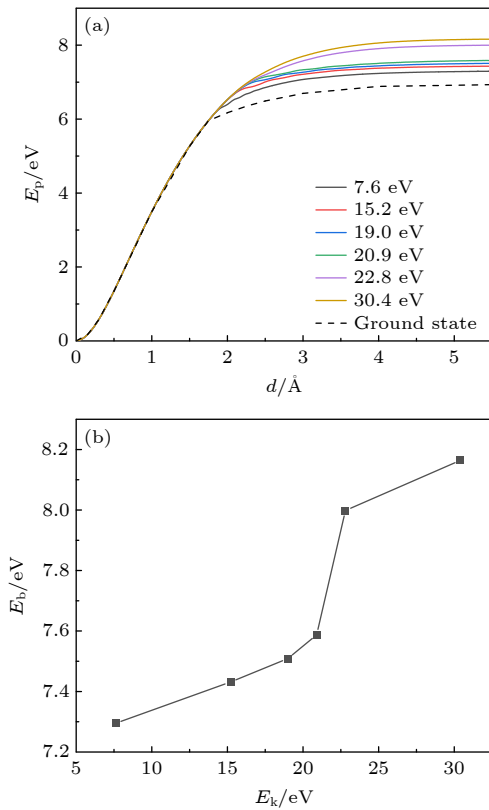


图 2 (a) 当 S 原子以不同初始动能脱离晶格时, 系统势能 E_p 随 S 原子运动距离 d 的变化关系, 其中初始时刻完整 MoS₂ 晶格的情况为势能零点; (b) S 原子脱离晶格所需越过的能量势垒与初始动能的关系

Fig. 2. (a) For the sulfur atom with various initial kinetic energies, the energy E_p as a function of the atom distance d , where the energy of the perfect MoS₂ lattice is set to zero; (b) energy barriers for the S sputtering process as a function of the initial kinetic energy.

由图 2(a) 可知, 随着 S 原子逐渐远离 MoS₂, 不论是绝热模拟还是非绝热模拟, 系统的势能均先显著增长后趋于稳定. 这是由于原子脱离晶格时,

其动能不断转化为势能. 当原子距离晶格较近 ($d < 2$ Å) 时, S 原子与 MoS₂ 两者间的相互作用较强, E_p 持续增长, 能量变化明显; 当原子距晶格较远 ($d > 2$ Å) 时, 相互作用逐渐减弱, E_p 变化放缓, 并最终达到稳定. 此外, 可以看到, 当 $d < 2$ Å 时, 绝热模拟与非绝热模拟给出的势能曲线重合, 这表明此时不存在明显的非绝热效应, E_p 的大小与 S 原子脱离晶格的初始动能无关, 只与原子的运动距离有关. 而当 $d > 2$ Å 时, 非绝热模拟给出的势能与绝热模拟的结果不再重合, 且不同初始动能所对应的曲线也不再相同, 即存在明显的非绝热效应. 与绝热模拟相比, 非绝热模拟下势能的增长幅度明显变大. 由此可知, 非绝热效应推高了系统的能量. S 原子的初始动能越大, 相应非绝热模拟所得的系统势能也越大, 即非绝热效应越明显.

当 S 原子与晶格的距离 $d > 4$ Å 时, 势能曲线基本不再变化, 此时 S 空位缺陷已经形成. 缺陷形成后与缺陷形成前 ($d = 0$ Å), 系统势能的差值即为 S 原子脱离晶格的能量势垒 E_b . E_b 与 S 原子初始动能 E_k 的关系如图 2(b) 所示, E_b 随 E_k 增加而增加. S 原子初始动能在 7.6—30.4 eV 之间时, 其相应的能量势垒在 7.3—8.2 eV, 变化幅度约为 1 eV. 所有非绝热模拟给出的能量势垒均高于绝热模拟给出的 6.9 eV. 这表明当考虑非绝热效应后, S 原子将消耗更多的能量以脱离 MoS₂ 晶格的束缚, 且初始动能越大的 S 原子在脱离晶格的过程中消耗的能量越多. 此外, 还可以注意到, 当 S 原子初始动能不超过 20.9 eV 时, 随着初始动能的增长, E_b 增幅基本保持线性; 而当初始动能从 20.9 eV 增至 22.8 eV 时, E_b 曲线出现阶跃式增长; 随后, 其增速再次放缓.

3.2 非绝热跃迁

首先忽略 SOC, 在非绝热模拟中, 电子能级随 S 原子距离 d 的变化关系如图 3(a) 所示, 红色气泡表示该能级被电子占据, 气泡大小表示电子的占据数. 随着脱离晶格的 S 原子的运动距离 d 不断增加, 初始时价带里的两条简并的能级能量上升 (这两条能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成), 而导带里的一条能级能量下降 (这条能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道构成). 在 $d = 1.9$ Å 时, 以上 3 条能级的能量发生交叉. 我们注意到能级交叉时并未打开能隙, 这表明这些

能级相互之间不耦合. 能级交叉后, 两条简并的 p_x 和 p_y 能级的能量继续上升, 而 p_z 能级的能量继续下降. 由于能级间不耦合, 电子不会在能级间跃

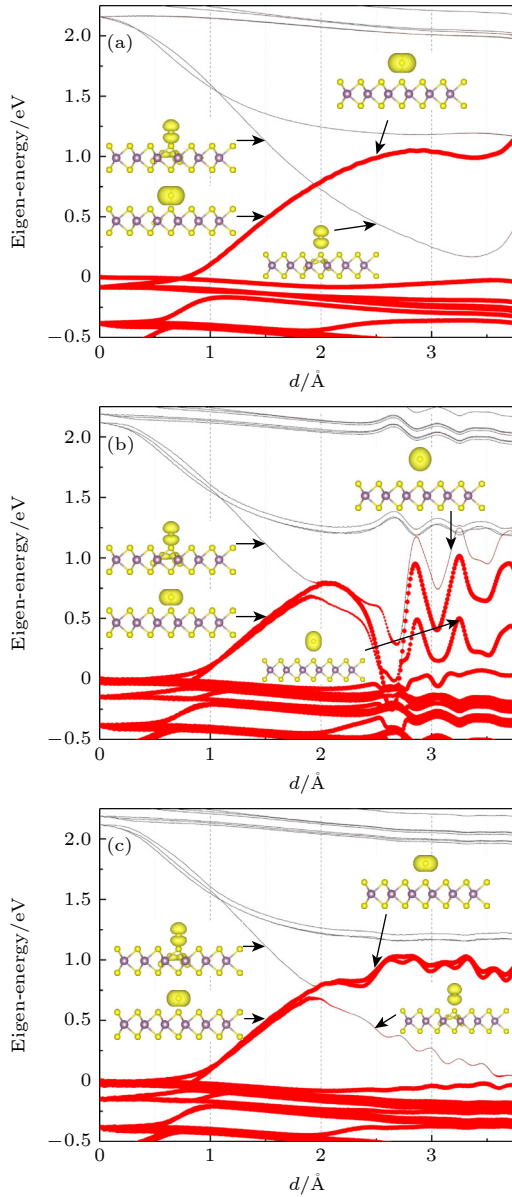


图3 系统能级随S原子运动距离 d 的变化情况. 能级上的红色气泡表示该能级被电子占据, 气泡大小表示电子占据数. 插图为箭头所指能级的电荷分布 (a) 不考虑SOC; (b) 考虑SOC且脱离晶格的S原子的初始动能较低 ($E_k = 15.2$ eV); (c) 考虑SOC且脱离晶格的S原子的初始动能较高 ($E_k = 30.4$ eV)

Fig. 3. Energy levels of the system as a function of the atom distance d . Red bubble on an energy level indicates that the energy level is occupied by electrons, and the size of the bubble indicates the number of electrons occupied. The insets show the charge densities of the corresponding states: (a) Without SOC; (b) with SOC and a low initial kinetic energy of the S atom ($E_k = 15.2$ eV); (c) with SOC and a high initial kinetic energy of the S atom ($E_k = 30.4$ eV).

迁, 因而 p_x 和 p_y 两条能级一直是满占据的, 而 p_z 能级一直是空的.

考虑SOC后, 电子能级随S原子距离 d 的变化如图3(b)和图3(c)所示. 与无SOC的情况类似, 随着 d 的不断增大, 初始时价带里的两条双重简并能级的能量上升, 而导带里的一条双重简并能级的能量下降. 但与无SOC情况不同的是, 当这些能级发生交叉时打开了带隙, 这表明能级之间存在耦合. 在能级交叉前, 能量低的两条能级由脱离晶格的S原子的 p_x 和 p_y 轨道构成, 能量高的能级则由脱离晶格的S原子的 p_z 轨道构成; 能级交叉后, 由于能级间存在耦合, 其轨道成分也出现混合, 能量最低的能级的主要成分是脱离晶格的S原子的 p_z 轨道, 其他能量高的能级的主要成分是脱离晶格的S原子的 p_x 和 p_y 轨道, 即交叉前后能级顺序发生反转, 这也与无SOC的情况相同. 此外, 发现 p_x 和 p_y 能级中只有一条和 p_z 能级耦合, 另一条 p_{xy} 能级不参与耦合. 不参与耦合的能级一直是满占据, 而电子可以在相互耦合的能级间发生跃迁.

电子的这种非绝热跃迁可以用LZ跃迁模型描述^[34,35]. 对于两个随绝热参数 x 变化的本征能级, 含时薛定谔方程可以表示为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1(x) & \Omega/2 \\ \Omega/2 & E_2(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中 $\Phi_{1,2}$ 为这两个本征态, Ω 为两态之间的耦合系数; $E_{1,2}$ 为无耦合 ($\Omega = 0$) 时两本征态所对应的本征能量, 并且其值在 x_c 处相等. 当考虑耦合后, 两本征能级在 x_c 处不再相等. 反映在能级演化图像上, 原本发生交叉的本征能级在考虑耦合后打开了一定宽度的能隙.

如果电子在远离 x_c 处时处于某一本征能级上, 当逐渐靠近并越过 x_c 点时, 电子有机会从该能级跃迁至另一能级, 其跃迁几率 P_{LZ} 符合

$$P_{LZ} = \exp \left[-2\pi(\Omega/2)^2 / (\hbar v_s \beta) \right], \quad (3)$$

其中, β 为两本征能级在 x_c 处斜率的差, 即

$$\beta = \left| \frac{\partial E_1(x)}{\partial x} - \frac{\partial E_2(x)}{\partial x} \right|_{x=x_c}. \quad (4)$$

这里, $v_s = \frac{dx}{dt}$ 为系统变化的本征速度. P_{LZ} 与 v_s 呈正相关. 对于 MoS_2 系统, 电子跃迁几率与脱离晶格S原子的运动速度呈正相关.

为了更清晰直观地阐述S空位形成过程中电

子的跃迁规律, 给出了不同原子运动速度条件下, 相关能级上的电子数目变化情况, 如图 4 所示. 低速时 (图 4(a)), S 原子的初始动能为 15.2 eV, 能量高的能级在交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数为 0, 当 S 原子运动距离 $d = 1.8 \text{ \AA}$ 附近时开始出现电子占据, 当 $d > 2.4 \text{ \AA}$ 后 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 大约有 0.28 个电子占据. 相应地, 能量低的能级在能级交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 是满占据的, 在交叉后 (此时能级的主要成分为脱离晶格 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数约为 1.7. 比较能级交叉前后 p_z 轨道和 p_{xy} 轨道上的电子占据数可知, 存在约 1.7 个电子从 p_{xy} 轨道跃迁至 p_z 轨道. 在绝热近似下, 能量高的能级上应无电子占据而能量低的能级上电子应满占据, 因此在 S 原子脱离晶格形成空位缺陷的过程中存在显著的非绝热效应. 此外, 电子的占据情况与不考虑 SOC 时截然不同. 这也表明, 尽管在整个过程中系统没有产生磁矩、时间反演对称性没有被打破、所有能级都是二重简并的, 但 SOC 仍然起了很重要的作用, 因而必须被考虑.

高速时 (图 4(b)), S 原子的初始动能为 30.4 eV, 能量高的能级在交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数为 0, 同样在 $d = 1.8 \text{ \AA}$ 附近出现电子占据, 当 $d > 2.4 \text{ \AA}$ 后 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 电子占据数为 1.82. 能级交叉前低能量的 p_{xy} 轨道是满占据, 因此大约有 0.18 个电子从 p_{xy} 轨道跃迁至 p_z 轨道.

能级交叉后, 能量高的能级上的电子占据数随 S 原子初始动能的变化如图 4(c) 所示. 随着 S 原子的初始动能增大, 能量高的能级上的电子占据数增加, 即非绝热效应增强, 这也与 LZ 模型相符. 由于电子占据了能量高的能级, 推高了系统的能量, 因此非绝热效应导致 S 原子脱离晶格的势垒上升, 即 S 原子空位形成所需的能量增加, 这就解释了图 2(b) 中势垒随 S 原子的初始动能增加而增加的趋势.

除能级上的电子占据数外, 有电子占据的能级的能量也会影响 S 原子脱离晶格的能量势垒. 比较图 3(b) 和图 3(c), 注意到在低速和高速两种情况下, 能级交叉后其能量的走势也不尽相同. 在低速情况下, 如图 3(b) 所示, 虽然各能级的能量出现一定程度的振荡, 但总的趋势是在能级交叉后其能量降低; 在高速情况下, 如图 3(c) 所示, 在能级交叉后, 电子主要占据的能级则能量升高. 特别指出, 虽然如上所述其中一条 p_{xy} 轨道能级不与其他能级耦合, 但由于这条能级上一直是满占据, 因此该能级的能量走势仍对 S 原子脱离晶格的势垒有重要影响: 当该能级的能量降低时, S 原子脱离晶格的势垒也较低, 而当该能级的能量升高时, 势垒也将被推高.

能级能量走势的差异是由库仑相互作用导致. 不参与耦合的能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成, 与能量高的能级的轨道成分相同. 当脱离晶格的 S 原子初始动能低时, 能量高的能级上的电子占据数小, 该能级与不耦合的能级之间的库仑排斥作用弱, 因此这两条能级能量的走势

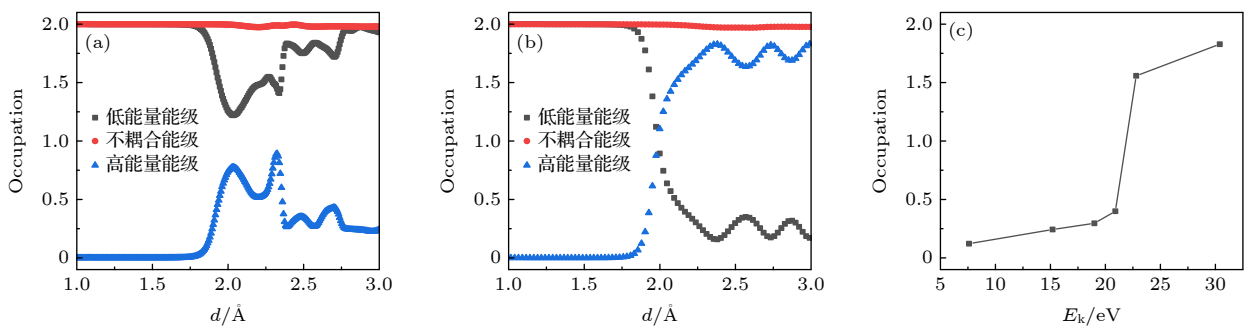


图 4 (a) 当脱离晶格的 S 原子初始动能较低时 ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), 相关能级上电子占据数的变化; (b) 当脱离晶格的 S 原子初始动能较高时 ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), 相关能级上电子占据数的变化; (c) 原子运动距离 $d = 3 \text{ \AA}$ 时, 高能级能级上的电子占据数随 S 原子初始动能 E_k 的变化

Fig. 4. (a) When the initial kinetic energy of the sputtered S atom is low ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), the electron occupations on the relevant states as functions of the atom distance; (b) when the initial kinetic energy of the sputtered S atom is high ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), the electron occupations on the relevant states as functions of the atom distance; (c) electron occupation on the high-energy state as a function of the initial kinetic energy E_k of the sputtered S atom, when the atom distance $d = 3 \text{ \AA}$.

下降. 然而, 当脱离晶格的 S 原子初始动能高时, 能量高的能级上的电子占据数大, 如图 4(c) 所示甚至超过 1.5, 由于该能级和不耦合的能级轨道成分相同, 能级之间的库仑排斥作用强, 因此两条能级的能量都被推高. 发现当 S 原子初始动能小于 20.9 eV 时, 能级交叉后其能量普遍下降, 而初始动能大于 22.8 eV 时, 能级交叉后其能量普遍上升, 即在 20.9—22.8 eV 附近存在转变. 这一转变点与图 2(b) 中势垒的阶跃式增长所对应的 S 原子的初始动能一致.

根据以上讨论可知, 当脱离晶格的 S 原子初始动能 E_k 较低时, 即在 7.6—20.9 eV 之间时, 随着 S 原子的初始动能增加, 非绝热效应增强, 更多电子占据能量高的能级 (LZ 模型), 因此 S 原子脱离晶格的势垒线性增加. 当 E_k 从 20.9 eV 升至 22.8 eV 时, 能量高的能级上的电子占据数迅速上升, 且能级交叉后电子占据的能级能量走势由下降转变为上升, 因此能量势垒呈现出阶跃式的增长. 当 E_k 超过 22.8 eV 后, 势垒随初始动能仍线性增长, 其增长的斜率与 E_k 低于 20.9 eV 时相近, 即在高速区势垒的增长仍由高能级能级的电子占据数增多导致. 由此可见, 图 2(b) 中 S 原子脱离晶格的势垒由 LZ 电子跃迁和能级间的库仑排斥共同决定.

3.3 电荷分布

下面讨论非绝热效应对 S 原子脱离晶格过程

中电荷分布的影响. 图 5 给出了脱离晶格的 S 原子在不同初始动能情况下, 运动至距晶格不同位置时, 非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度之差.

当 $d = 1.75 \text{ \AA}$ 时, 如图 5(a) 和图 5(d) 所示, 非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度分布相同. 这是由于此时系统能级尚未发生交叉, 电子完全处于基态, 不存在非绝热效应. 当 $d = 2.25 \text{ \AA}$ 时, 高能级的能级上出现了电子占据, 非绝热效应已然显现. 原子速度较低时, 如图 5(b) 所示, 非绝热模拟中电荷更多地出现在脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道上. 这是因为如前所述, 在低速情况下, 能级交叉后大量电子从 p_{xy} 轨道跃迁到 p_z 轨道. 当原子速度较高时, 如图 5(e) 所示, 非绝热模拟中电荷则更多是出现在 S 原子的 p_x 与 p_y 轨道上. 这也是因为如前所述, 在高速情况下, 能级交叉后 p_z 轨道上几乎没有电子占据. 这些结果表明非绝热效应影响了脱离晶格的 S 原子上电荷的轨道分布. 此外, 非绝热效应也导致 MoS_2 晶格内电荷分布的改变, 且高速时这种改变更明显. 当 $d = 5.00 \text{ \AA}$ 时, S 原子完全脱离了晶格, 空位缺陷已经形成. 脱离晶格的 S 原子上的电荷分布情况与 $d = 2.25 \text{ \AA}$ 时的类似, 即在低速情况下, 其 p_z 轨道上电荷更多, 而在高速情况下, 其 p_{xy} 轨道上电荷更多. 还可以看到, 不论原子初始动能如何, MoS_2 晶格中的电荷都减少, 即 S 原子脱离晶格的过程中从晶格内多带走了一部分电荷.

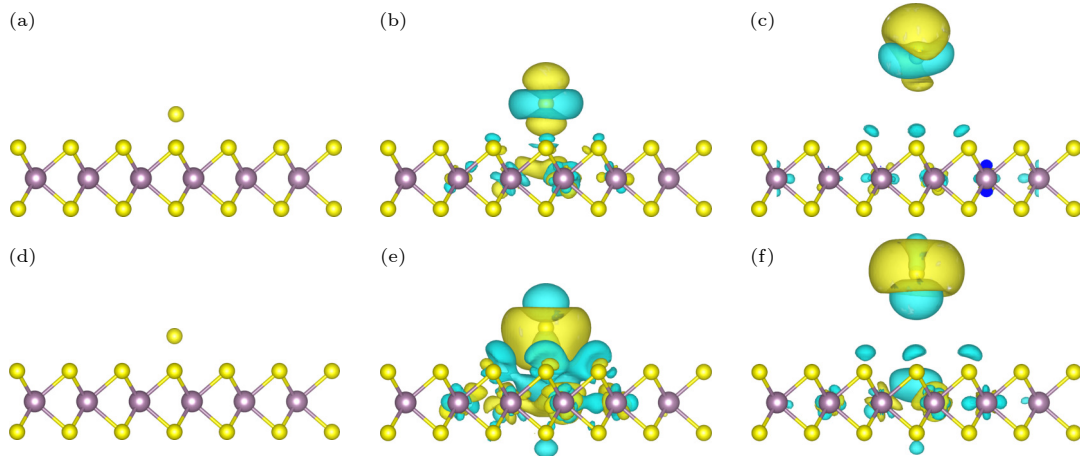


图 5 当脱离晶格原子的运动距离 d 取不同值时, 非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度之差 (蓝色和黄色等值面分别代表电荷的减少和增加) (a)—(c) 低速条件 ($E_k = 15.2 \text{ eV}$) 下, (a) $d = 1.75 \text{ \AA}$, (b) $d = 2.25 \text{ \AA}$, (c) $d = 5.00 \text{ \AA}$; (d)—(f) 高速条件 ($E_k = 30.4 \text{ eV}$) 下, (d) $d = 1.75 \text{ \AA}$, (e) $d = 2.25 \text{ \AA}$, (f) $d = 5.00 \text{ \AA}$

Fig. 5. Charge density difference between the non-adiabatic and adiabatic results at different atom distances d (Blue and yellow isosurfaces represent the charge depletion and accumulation respectively): (a)—(c) When the initial kinetic energy of the sputtered S atom is low ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), (a) $d = 1.75 \text{ \AA}$, (b) $d = 2.25 \text{ \AA}$, (c) $d = 5.00 \text{ \AA}$; (d)—(f) when the initial kinetic energy of the sputtered S atom is high ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), (d) $d = 1.75 \text{ \AA}$, (e) $d = 2.25 \text{ \AA}$, (f) $d = 5.00 \text{ \AA}$.

为更清楚地了解脱离晶格 S 原子上的电荷变化情况, 利用 Hirshfield 算法^[36] 计算了该原子上的电荷数, 其结果如图 6 所示. 随着脱离晶格的 S 原子逐渐远离 MoS₂, 该原子上的电荷数不断增加. 当 S 原子的运动距离 $d < 1.8$ Å 时, 能级尚未交叉, 系统内不存在非绝热效应, 因此脱离晶格的 S 原子所携带的电荷数目不依赖于其初始动能. 当 $d > 1.8$ Å 时, 电子跃迁开始发生, 图 6 中不同初始动能所对应的曲线开始展现出差异. 无论初始动能多大, 脱离晶格的 S 原子上的电荷数都大于 6, 即从晶格中带出了额外的电荷. 其基本趋势是随着 S 原子的初始动能增大, 非绝热效应变强, S 原子带出的电荷数也增大, 即在 S 原子空位缺陷附近留下了更多的空穴. 这说明非绝热效应也改变了晶格中缺陷处的电荷分布.

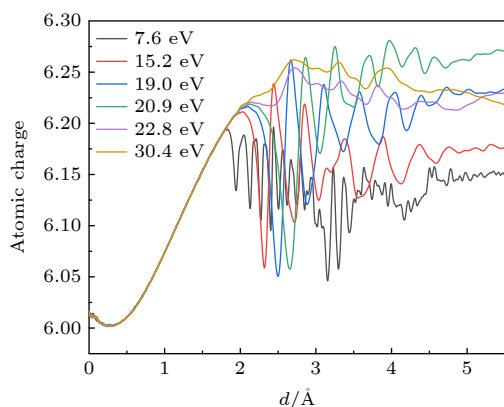


图 6 不同初始动能下, 非绝热模拟中脱离晶格的 S 原子上的电荷数随 d 的关系

Fig. 6. Number of charges on the sputtered S atom as a function of d with different initial kinetic energies.

4 结 论

采用 TDDFT 模拟研究了 MoS₂ 系统中的 S 原子脱离晶格形成空位缺陷过程中的电子动力学. S 原子脱离晶格时具有很大的初始动能, 该过程是非绝热的, 涉及到系统内的电子跃迁至激发态. 非绝热效应的出现影响了 S 原子脱离晶格的能量势垒. 相比于绝热近似, 考虑非绝热效应后 S 原子需消耗更多能量以脱离晶格的束缚. 随着 S 原子的初始动能增大, 更多电子被激发到高能级的能级, 即非绝热效应变强. 当 S 原子的初始动能大于 22 eV 后, 由于大量电子占据了高能级的 p_{xy} 能级, 库仑排斥作用使得 p_{xy} 能级的能量进一步上升. 电子的

非绝热跃迁和库仑作用共同导致了 S 原子脱离晶格的能量势垒随初始动能增加而增加, 并在 $E_k = 22$ eV 附近发生阶跃式增长. 此外, 非绝热效应还使得 S 原子脱离晶格时携带了更多的电子, 即在晶格中空位缺陷附近留下空穴. 在低速情况下, 脱离晶格的 S 原子上电荷更多地分布在 p_z 轨道, 而在高速情况下, 电荷则更多地分布在 p_{xy} 轨道. 值得指出的是, 尽管在 S 原子脱离晶格的过程中系统并未产生磁矩, 但 SOC 仍然对系统性质有不可忽略的影响, 因此必须被考虑.

利用非绝热模拟, 考虑系统中电子跃迁带来的影响, 对 MoS₂ 系统中的 S 原子空位形成过程有了更清晰、深入的认识. 相比于绝热模拟, 非绝热的模拟结果更加接近真实的实验情形, 也能更准确地反映材料理化性质的变化过程. 除 S 原子空位外, MoS₂ 材料其他缺陷的形成中也可能涉及到非绝热过程, 因此也可以利用 TDDFT 方法研究其他缺陷形成过程中的电子动力学. 此外, 由于其他过渡金属硫属化合物与 MoS₂ 有相似的物理性质, 我们预期在这些材料中能观察到相似的非绝热动力学行为.

参考文献

- [1] Bozheyev F, Ellmer K 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 9327
- [2] Khatua D P, Singh A, Gurung S, Khan S, Tanwar M, Kumar R, Jayabalan J 2022 *J. Phys. Condens. Matter.* **34** 155401
- [3] Ganatra R, Zhang Q 2014 *ACS Nano* **8** 4074
- [4] Singh E, Singh P, Kim K S, Yeom G Y, Nalwa H S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 11061
- [5] Nawz T, Safdar A, Hussain M, Sung Lee D, Siyar M 2020 *Crystals* **10** 902
- [6] Sanikop R, Sudakar C 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 576
- [7] Islam M M, Dev D, Krishnaprasad A, Tetard L, Roy T 2020 *Sci. Rep.* **10** 21870
- [8] Wu F, Tian H, Shen Y, Hou Z, Ren J, Gou G Y, Sun Y B, Yang Y, Ren T L 2022 *Nature* **603** 259
- [9] Cao Y 2021 *ACS Nano* **15** 11014
- [10] Zhao G Y, Deng H, Nathaniel T, Michael G, Abdellah L, Peng Q, Yan J A, Wang C D, Lan Y C 2019 *Appl. Sci.* **9** 678
- [11] Pandey M, Rasmussen F A, Kuhar K, Olsen T, Jacobsen K W, Thygesen K S 2016 *Nano Lett.* **16** 2234
- [12] Wang Y Q, Deng L J, Wei Q L, Wan Y, Liu Z, Lu X, Li Y, Bi L, Zhang L, Lu H P, Chen H Y, Zhou P H, Zhang L B, Cheng Y C, Zhao X X, Ye Y, Huang W, Pennycook S J, Loh K P, Peng B 2020 *Nano Lett.* **20** 2129
- [13] Taffelli A, Dirè S, Quaranta A, Pancheri L 2021 *Sensors* **21** 2758
- [14] Sorkin V, Zhou H, Yu Z G, Ang K W, Zhang Y W 2022 *Sci. Rep.* **12** 18001
- [15] Wang Y, Liu S, Li Q, Quhe R, Yang C, Guo Y, Zhang X, Pan Y, Li J, Zhang H, Xu L, Shi B, Tang H, Li Y, Yang J,

- Zhang Z, Xiao L, Pan F, Lu J 2021 *Rep. Prog. Phys.* **84** 056501
- [16] Cheng Y, Wan R, Li L, Liu Z, Yan S, Li L, Wang J, Gao Y 2022 *J. Opt.* **24** 2040
- [17] Cheng Y, Song H, Wu H, Zhang P, Tang Z, Lu S 2020 *Chem. Asian J.* **15** 3123
- [18] Xie Y, Liang F, Chi S, Wang D, Zhong K, Yu H, Zhang H, Chen Y, Wang J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 7351
- [19] Yang Z, Zhu L, Lü C, Zhang R, Wang H, Wang J, Zhang Q 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 5880
- [20] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [21] Susi T, Meyer J C, Kotakoski J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 397
- [22] Yoshimura A, Lamparski M, Kharche N, Meunier V 2018 *Nanoscale* **10** 2388
- [23] Ugurlu O, Haus J, Gunawan A A, Thomas M G, Maheshwari S, Tsapatsis M, Mkhoyan K A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 113408
- [24] Lehnert T, Lehtinen O, Algara-Siller G, Kaiser U 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 033106
- [25] Tai K L, Huang C W, Cai R F, Huang G M, Tseng Y T, Chen J, Wu W W 2020 *Small* **16** 1905516
- [26] Meyer J C, Eder F, Kurasch S, Skakalova V, Kotakoski J, Park H J, Roth S, Chuvilin A, Eyhusen S, Gred B, Krasheninnikov A V, Kaiser U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196102
- [27] Kretschmer S, Lehnert T, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2020 *Nano Lett.* **20** 2865
- [28] Runge E, Gross E K 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [29] Jia W, Fu J, Cao Z, Wang L, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *J. Comput. Phys.* **251** 102
- [30] Jia W, Cao Z, Wang L, Fu J, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 9
- [31] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [32] Hamann D R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085117
- [33] Shen Y T, Xu T, Tan X D, He L B, Yin K B, Wan N, Sun L T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705954
- [34] Zener C 1932 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137** 696
- [35] Olson A J, Wang S J, Niffenegger R J, Li C H, Greene C H, Chen Y P 2014 *Phys. Rev. A* **90** 013616
- [36] Wang L W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 153410

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants •
COVER ARTICLE

Non-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂*

Wang Yue Ma Jie[†]

(Key Lab of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (MOE), School of Physics,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 15 May 2023; revised manuscript received 13 July 2023)

Abstract

Defect is one of the central issues in semiconductors. MoS₂ is sensitive to irradiation and can be damaged by electron beams, accompanied with the generation of sulfur vacancies. However, the dynamics for the defect generation process is still unclear. In this work, we employ the time-dependent density functional theory to simulate the process of a sulfur atom sputtering from the MoS₂, producing a sulfur vacancy defect in the lattice. We find that there exists a strong non-adiabatic effect in the process.

During the formation of the sulfur vacancy, there exist electron transitions which can be described by the Landau-Zener model. As the sulfur atom leaves away from the lattice, two energy levels from the valence bands rise up and one energy level from the conduction band falls down. When the spin-orbit coupling (SOC) is not considered, those levels do not couple with each other. However, when the SOC is taken into account, electrons can transit between those levels. The transition probability is related to the kinetic energy of the sputtered sulfur atom. As the kinetic energy of the sulfur atom increases, the non-adiabatic electron transitions are enhanced. The evolution of the energy levels is also strongly dependent on the kinetic energy of the sputtered sulfur atom, which is induced by the non-adiabatic electron transition. It is worth noting that the SOC plays a key role in sputtering sulfur atoms, although the system produces no magnetic moments in the whole process.

The non-adiabatic effect enhances the energy barrier of the sulfur sputtering. As the initial kinetic energy of the sputtered sulfur atom increases, the energy barrier increases, and exhibits a jump around the initial kinetic energy of ~22 eV, which can be explained by the non-adiabatic electron occupation and the Coulomb repulsion. Beside the energy barrier, the non-adiabatic effect also modifies the charge distribution. When the kinetic energy of the sputtered sulfur atom is relatively low, more electrons occupy the p_z level; when the kinetic energy is relatively high, more electrons occupy the p_{xy} level instead. The sputtered sulfur atom always carries a bit more electrons, leaving holes around the vacancy defect.

Our work reveals the dynamics of the sulfur sputtering and vacancy formation in MoS₂, particularly the non-adiabatic effect in the process. It builds the theoretical foundation for defect engineering.

Keywords: non-adiabatic dynamics, vacancy defect, MoS₂, time-dependent density functional theory

PACS: 61.72.jd, 61.80.Az, 68.55.Ln

DOI: [10.7498/aps.72.20230787](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074032).

[†] Corresponding author. E-mail: majie@bit.edu.cn

MoS₂中S原子空位形成的非绝热动力学研究

王月 马杰

Non-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂

Wang Yue Ma Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 226101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230787

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787>

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

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始动态响应及反应机理

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading

物理学报. 2021, 70(15): 158202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201279>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO₂/MoS₂ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state

物理学报. 2021, 70(20): 203301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210670>

V掺杂二维MoS₂体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS₂

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>