

# 单层 $\text{MoS}_{1.89}\text{X}_{0.11}$ 电子结构及光学性质的第一性原理计算

范梦慧<sup>1,2</sup> 蔡勋明<sup>1</sup> 岑伟富<sup>1</sup> 骆最芬<sup>1</sup> 谢泉<sup>2</sup>

<sup>1</sup>贵州民族大学理学院, 贵州 贵阳 550025

<sup>2</sup>贵州大学电子信息学院, 贵州 贵阳 550025

**摘要** 采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 对比研究未掺杂和分别掺杂非金属 P、半导体 Si 及金属 Al 的单层  $\text{MoS}_2$  的电子结构和光学性质。计算结果表明: 掺杂均转变为 p 型半导体且导带向低能方向显著偏移, 带隙减小, 掺 P 和 Si 由  $K$  点转变为  $\Gamma$  点直接带隙, 掺 Al 形成  $K-\Gamma$  间接带隙半导体; 通过态密度和布局分析得出: 掺杂改变载流子的浓度及杂质原子与 S-3p、Mo-4d 形成的杂化轨道, 对光学性质产生相应影响, 其中掺 Al 对  $\text{MoS}_2$  的光学性质影响最为显著, 可增大  $\text{MoS}_2$  的静态介电常数、折射率  $n_0$ , 降低能量损失。

**关键词** 材料; 电子结构; 光学性质; 掺杂; 第一性原理;  $\text{MoS}_2$

中图分类号 O472.+3 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP52.051602

## First-Principles Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of Monolayer $\text{MoS}_{1.89}\text{X}_{0.11}$

Fan Menghui<sup>1,2</sup> Cai Xunming<sup>1</sup> Cen Weifu<sup>1</sup> Luo Zuifen<sup>1</sup> Xie Quan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Polytechnic College, Guizhou Minzu University, Guiyang, Guizhou 550025, China

<sup>2</sup>College of Electronics and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

**Abstract** The electric structure and optical properties of monolayer  $\text{MoS}_{1.89}\text{X}_{0.11}$  have been calculated by the first-principle pseudo-potential method based on density functional theory (DFT). The results show that monolayer  $\text{MoS}_{1.89}\text{X}_{0.11}$  ( $X=\text{P}, \text{Si}, \text{Al}$ ) turn to a p-type semiconductor and the conduction band bottom is moved to the direction of low energy. The band gap of monolayer  $\text{MoS}_2$  of P-doped and Si-doped is turned from  $K$ -point to  $\Gamma$  point in the BZ. The band gap of monolayer  $\text{MoS}_2$  of Al-doped turned to an indirect semiconductor at  $K-\Gamma$  point. Through analyzing the density of states and decentralization of grid, the optical properties of monolayer  $\text{MoS}_2$  is changed for the variation of carrier concentration and the hybrid orbitals of impurity atoms with S-3p and Mo-4d, especially Al-doped is the most effect that the static dielectric constant and refractive index is increased and the energy loss function is reduced.

**Key words** materials; electronic structure; optical properties; doped; first-principles;  $\text{MoS}_2$

**OCIS codes** 160.6000; 160.4760; 160.2100; 160.5298

## 1 引言

过渡金属硫族化合物  $\text{MoS}_2$  属于六方晶系, 是一种抗磁性且具有半导体性质的化合物。在自然界中其含量丰富, 比表面积大, 不溶于水, 吸附能力强, 因此具有优异的润滑性和防腐性, 且与传统的硅材料相比具有体积更小、能耗更低等优势, 越来越引起广大学者的关注。块体  $\text{MoS}_2$  是一种间接的带隙半导体, 其带隙宽度为 1.17 eV, 在减薄块体  $\text{MoS}_2$  的厚度至单层时, 它就转换为直接带隙半导体, 其带隙宽度可增大至 1.90 eV<sup>[1]</sup>, 带隙宽度增大可增加  $\text{MoS}_2$  的发光强度<sup>[2]</sup>。因其带隙与可见光的能量相匹配, 可用于制造光电池材料和发光

收稿日期: 2014-10-08; 收到修改稿日期: 2015-01-06; 网络出版日期: 2014-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(61264004)、科技部国际科技合作专项项目(2008DFA52210)、贵州省科技厅创新人才基金(黔科合J字[2011]4002)、贵州省科学技术基金项目(黔科合J字LKM[2013]15)

作者简介: 范梦慧(1977—), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: menghui@163.com

导师简介: 谢泉(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn(通信联系人)

二极管。单层  $\text{MoS}_2$  是由三层原子层构成,中间层为钼原子层,上下两层均为硫原子层,钼原子与硫原子以共价键结合形成的二维原子晶体具有独特的光学和电学特性,在电化学储锂<sup>[3]</sup>、场效应晶体管<sup>[4-5]</sup>、太阳能电池<sup>[6]</sup>、纳米电子<sup>[7]</sup>及光电子器件<sup>[8-9]</sup>等方面拥有广阔的应用前景。

电子结构是分析光电子材料光电性能的重要理论依据,利用第一性原理计算物质的电子结构及光学性质是探测材料性质的有效方法<sup>[10-13]</sup>,实施掺杂能够改变晶体中原子的质量比,达到调制材料的电子结构来改善材料的电性能及光学性能。因此,通过实施不同元素掺杂而获得光学性能更为理想的光电子材料是一种有效的研究手段<sup>[14]</sup>。

近年来,研究人员利用第一性原理对单层  $\text{MoS}_2$  吸附、运输等性能<sup>[15-18]</sup>和实施同一主族元素掺杂对其电子结构及性能影响进行理论计算<sup>[19-20]</sup>,但对同一原子实施同一周期不同种类元素掺杂对其光学性能的影响并进行比较鲜见报道。采用第一性原理方法计算掺杂不同类型元素:金属 Al、半导体 Si 和非金属 P 对单层  $\text{MoS}_2$  电子结构和光电性质影响,使之能为单层  $\text{MoS}_2$  用于制备各种光电子器件提供理论依据。

## 2 计算模型与方法

$\text{MoS}_2$  属于六角密排结构,每个晶胞有 6 个原子,其中 4 个 S 原子,2 个 Mo 原子,文中计算对象是单层结构  $\text{MoS}_2$  晶体,采用  $3 \times 3 \times 1$  的超晶胞,真空层厚度为 1.841 nm,计算过程中对原子在 C 轴方向的运动作钝化处理,对单层  $\text{MoS}_2$  实施金属 Al、半导体 Si 和非金属 P 掺杂的超晶胞模型如图 1 所示。

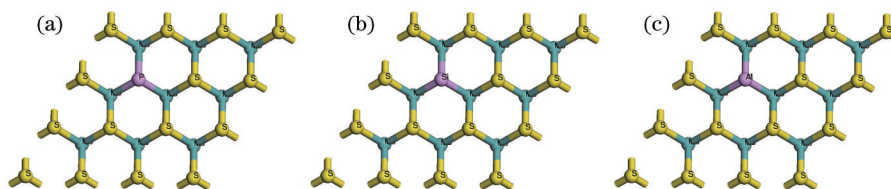


图 1 单层  $\text{MoS}_{1.80}\text{X}_{0.11}$  超晶胞结构图。(a)  $X=\text{P}$ ; (b)  $X=\text{Si}$ ; (c)  $X=\text{Al}$

Fig.1 Supercell of monolayer  $\text{MoS}_{1.80}\text{X}_{0.11}$ . (a)  $X=\text{P}$ ; (b)  $X=\text{Si}$ ; (c)  $X=\text{Al}$

文中采用基于第一性原理的赝势平面波方法进行计算,计算由 CASTEP 软件包完成。计算中选取的原子价电子分别为  $\text{Mo}:4s^24p^64d^55s^1$ ,  $\text{S}:3s^23p^4$ ,首先采用 BFGS 算法对体系进行几何优化,得到稳定的结构体系。在优化后稳定的结构体系下分别对同一 S 原子实施不同元素掺杂,再将掺杂晶胞进行结构优化,在结构优化的基础上对其光电性能进行计算。体系的价电子波函数用平面波基矢展开并设平面波的截断能为 320 eV,迭代收敛精度为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV,最大的收敛原子力为 0.3 eV/nm,最大的原子位移为 0.0001 nm,交换关联势计算采用 PBE 提出的广义梯度近似方法(GGA),采用超软赝势计算离子实与电子之间的相互作用,计算总能量在倒易空间中进行,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法, $K$  点取  $2 \times 2 \times 1$ 。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 电子结构

#### 3.1.1 能带结构

能带结构是分析光电子半导体材料的重要依据,改变晶体的有效质量及晶格常数,可调制其能带结构。改变晶体有效质量的主要手段是通过掺杂不同质量的元素及掺杂量,晶格常数的变化主要是与掺杂元素的半径大小及成键的类型和键长、键角大小有关。图 2 为单层  $\text{MoS}_2$  及不同类型元素掺杂  $\text{MoS}_2$  晶体的能带结构。图中虚线代表费米能级。如图 2(a) 为单层  $\text{MoS}_2$  的能带结构图,导带底和价带顶同时处于第一布里渊区高对称点  $K$  点,形成直接带隙半导体,其带隙值为 1.745 eV,与实验带隙值 1.740 eV<sup>[21]</sup>吻合。图 2(b) 为 P 掺杂单层  $\text{MoS}_2$  晶体的能带结构,掺杂 P 元素靠近费米能级第一条导带线上的  $K$  点向高能方向偏移而  $\Gamma$  点向低能方向偏移,且靠近费米能级第一条价带线  $\Gamma$  点向高能方向略有偏移,从而导致带隙变窄,禁带值为 1.442 eV,且费米面插在价带中间,形成 p 型  $\Gamma$  点直接带隙半导体,这主要是 P-3p 态电子,Mo-4d 态电子和 S-3p 态电子在 0 eV 处杂化成键所致。一方面,由布局分析(表 1)可知,当 P 掺杂在成键过程中 Mo 与 P 结合形成 Mo-P 键比 Mo 与 S 形成 Mo-S 键需要的能量较小,所以形成 Mo-P 键更容易,但 Mo-P 的键长比 Mo-S 的键长短,电子受激发所需能量较小;另一方面,P 的核外电子比 S 的少一个电子,在成键过程中溢出电子增

加了自由电子的密度,所以P掺杂MoS<sub>2</sub>的带隙变小。图2(c)为掺Si单层MoS<sub>2</sub>晶体能带结构图,导带向低能方向偏移,在 $\Gamma$ 点导带取得最小值0.859 eV,价带取最大值0 eV,所以掺杂Si元素单层MoS<sub>2</sub>禁带宽度为0.859 eV直接带隙半导体,价带顶和导带底附近能带线变化较平缓,且在靠近费米能级能量0.97 eV处出现一条非常平缓的能级,因Si比S少两个价电子,在成键过程中形成的自由电子密度更大,所以带隙值变得更小。对应态密度图3(c),在能量为0.97 eV处态密度出现一个较小的次峰,这是Si-3s和Si-3p态电子,Mo-4d态电子和S-3p态电子在该能量处产生spd杂化,并且从此能带曲线可以预测形成的杂化类型为sp<sup>2</sup>d<sup>2</sup>杂化(能带平缓稳定)。图2(d)为掺Al的MoS<sub>2</sub>晶体能带结构图,与前面两种掺杂比较,导带向低能方向偏移最为显著,在导带底 $\Gamma$ 点取极小值0.483 eV,但K点仍为价带顶,能量值为0.069 eV,而形成禁带宽度为0.414 eV间接带隙p型半导体。在能量0.59 eV处出现一条非常平滑的能带线,并且从此能带曲线可以预测形成的杂化类型为sp<sup>2</sup>d<sup>2</sup>杂化(能带平缓稳定)。对应态密度图3(d),在能量0.59 eV处态密度出现一个较小的次峰,这是Al的3s态、3p态电子、Mo的4d态电子和S的3p态电子在此形成spd杂化;在能量-0.15 eV处也出现一条非常平滑能带线,这对应态密度图3(d)中靠近费米能级价带中的第二个次峰。又因为Al原子的核外电子较活跃,受激发所需的能量较小,从而导致sp<sup>2</sup>d<sup>2</sup>杂化向低能方向漂移。价带穿越费米面,形成p型半导体,这主要是Mo的4d态电子受到掺杂的Al原子3p态电子的影响,迫使体系的电子云中心发生偏移所致。比较三种掺杂的能带结构可以得出,同一硫原子实施不同元素掺杂对能带结构的影响是:Al>Si>P,计算得到的结果与元素周期表中的顺序一致,由此验证了Al、Si、P、S 4个元素间的核外电子排布的差异性。

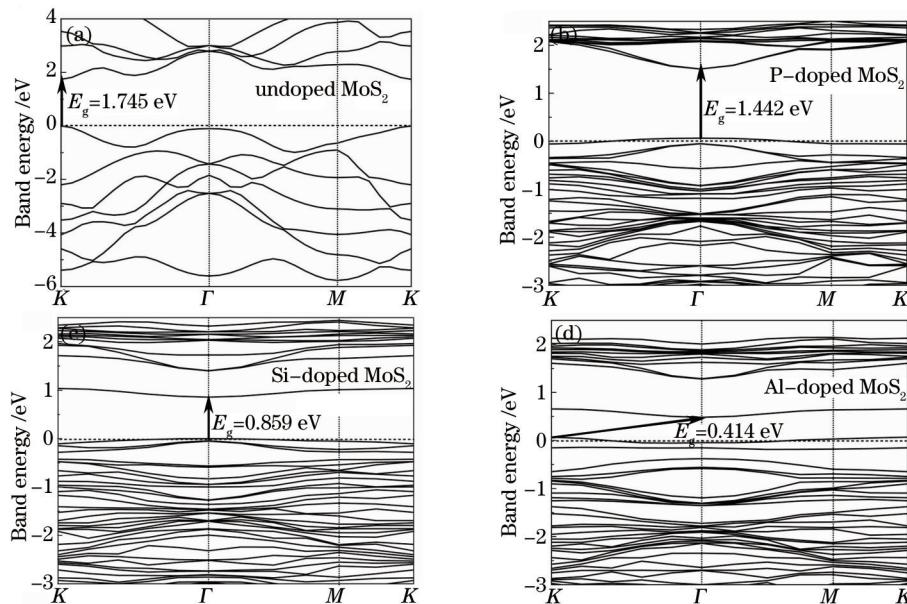


图2 单层MoS<sub>2</sub>的费米面附近的能带结构图。(a)未掺杂;(b)掺杂P;(c)掺杂Si;(d)掺杂Al

Fig.2 Band structure of monolayer MoS<sub>2</sub> near the gap. (a) Undoped; (b) P-doped; (c) Si-doped; (d) Al-doped

表1 单层MoS<sub>2</sub>的键长及重叠布局数

Table 1 Bond length and overlap population for monolayer MoS<sub>2</sub>

	Bond	Bond length /nm	Overlap population /eV
MoS <sub>2</sub>	Mo-S	0.240973	0.37
MoS <sub>1.89</sub> P <sub>0.11</sub>	Mo-S	0.240615	0.37
	Mo-P	0.240724	0.46
MoS <sub>1.89</sub> Si <sub>0.11</sub>	Mo-S	0.239816	0.38
	Mo-Si	0.237539	0.41
MoS <sub>1.89</sub> Al <sub>0.11</sub>	Mo-S	0.239144	0.39
	Mo-Al	0.250341	0.33

### 3.1.2 电子态密度

图3为单层MoS<sub>2</sub>及不同元素掺杂MoS<sub>2</sub>的态密度图,图3(a)为单层MoS<sub>2</sub>的态密度图,由图3(a)可知,价带主要由Mo-4d和S-3p电子贡献,在能量-5.88~1.37 eV的范围内,形成Mo-S化学键,在-1.38 eV处Mo-S

键断裂,Mo-4d和S-3p电子以游离态存在于晶胞中;导带主要由S-3p和Mo-4d电子贡献,当电子能量大于1.75 eV后成键。图3(b)、(d)为不同元素掺杂MoS<sub>2</sub>的态密度图。与未掺杂的MoS<sub>2</sub>比较:掺杂P元素后[图3(b)]价带主要由Mo-4d、S-3p和P-3p态电子贡献,P对晶胞的影响主要集中在能量从-1.32 eV到0 eV之间,由于受到P-3p态电子的影响,S-3p电子在此能量范围内的贡献有所降低。P掺杂后价带向高能方向漂移这是来自于Mo-4d、S-3s和P-3p杂化的影响,形成sp<sup>2</sup>d<sup>2</sup>的杂化轨道,但是P掺杂电子对导带的贡献没有显著变化。掺Si[图3(c)]对晶胞价带的影响主要集中在-2.12~0 eV能量之间,Mo-4d、S-3p态电子对价带的贡献减小。掺Si对晶胞导带态密度的影响明显,由于受到Si-3p电子的影响,在能量0.97 eV处Si-3p电子对体系态密度产生质的变化,出现一个次峰,该次峰是由sp<sup>2</sup>d<sup>2</sup>杂化轨道所致。Al掺杂对体系的影响最为显著,掺Al在价带上的变化主要体现在能量-2.55~0.89 eV之间,价带向高能方向漂移,且在靠近费米能级附近出现两个次峰。从图中可以看出S-3p态电子对价带的贡献显著减小,但跃迁几率增加。掺Al在导带上的变化主要是导带向低能方向漂移,sp<sup>2</sup>d<sup>2</sup>的杂化轨道出现在能量约为0.62 eV处。

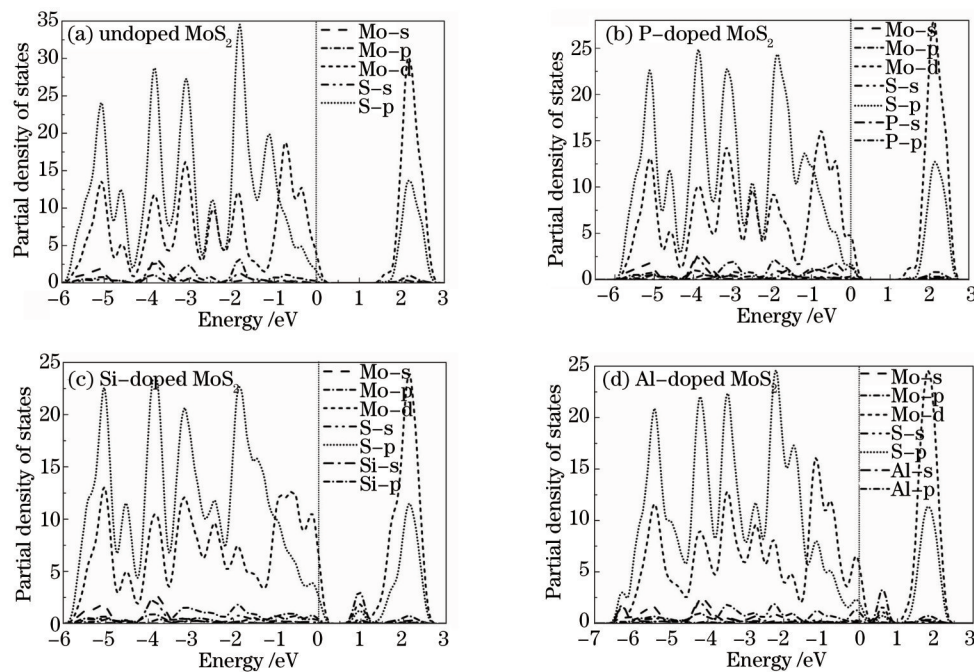


图3 单层MoS<sub>2</sub>的总态密度及分波态密度图。(a)未掺杂;(b)掺杂P;(c)掺杂Si;(d)掺杂Al

Fig.3 Total and partial density of states for monolayer MoS<sub>2</sub>. (a) Undoped; (b) P-doped; (c) Si-doped; (d) Al-doped

## 3.2 光学性质

### 3.2.1 介电函数

半导体材料MoS<sub>2</sub>其光谱是由能级间电子跃迁所产生,各个介电峰可以通过其能带结构和态密度得到解释。图4为未掺杂及不同元素掺杂MoS<sub>2</sub>的介电函数图,从图4(a)介电函数实部可知,未掺杂MoS<sub>2</sub>的静态介电常数为3.91,与文献[20]计算结果吻合。掺杂均导致静态介电常数增大,掺杂非金属P的MoS<sub>2</sub>的静态介电常数4.36,掺杂Si的MoS<sub>2</sub>的静态介电常数4.24,掺杂金属Al的MoS<sub>2</sub>的静态介电常数4.81,即掺杂金属元素Al对MoS<sub>2</sub>静态介电函数的影响最为显著。其主要原因是S元素的核外电子排布为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>、P元素的核外电子排布为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>、Si元素的核外电子排布为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>、Al元素的核外电子排布为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>,单层MoS<sub>2</sub>的对称性主要体现在此平面上,当分别掺杂P、Si、Al三种元素,由于核外电子的不均衡性导致体系发生不同程度的极化,从而影响介电函数,掺杂Al的MoS<sub>2</sub>介电函数最大,其次是P,影响最小的是Si,这与重叠布局数的计算所得的结论完全对应;在固体中介电函数主要由原子核中心周围的电子云位移极化取向决定,因为原子内层电子受到原子核的束缚较大,所以内层电子在外电场作用下产生的位移极化较小,因而对电子位移极化的贡献较小。而原子的外层电子受到的束缚较小,特别是价电子受到原子核束缚较小,在外电场作用下产生极化位移最大;掺杂不同有效质量的P(30.97)、Si(28.08)、Al(26.98)元素,有效质量轻的离子极化率大于有效质量重的离子。但由于Si的价电子数为4,易形成有偶极矩,产生介

电损耗现象导致介电函数有所减小,掺杂后的介电常数:  $\epsilon_1(\text{Al}) > \epsilon_1(\text{P}) > \epsilon_1(\text{Si})$ 。图4(b)为介电函数虚部,介电函数虚部与能带中的带间跃迁是密切相关的,未掺杂时,光子能量为0.98 eV时才有电子发生跃迁,在能量1.65 eV处  $\epsilon_2$  出现一个次峰1.76,且随着光子能量从2.23 eV增大到2.78 eV,  $\epsilon_2$  急剧增大达到最大值9.48,峰值对应的能量主要来自于S-3p和Mo-4d态电子跃迁。在光子能量大于2.78 eV区间内,随着光子能量增大  $\epsilon_2$  急剧减小,在能量为4.26、4.91、5.81、7.38 eV依次出现较弱次峰。掺杂P、Si、Al均使介电函数虚部峰值减小,说明掺杂P、Si、Al的单层MoS<sub>2</sub>光跃迁强度小于没有掺杂的迁移强度,且介电函数虚部的主峰向低能方向偏移。其主要原因是:一方面,介电函数的主峰值是价带顶与导带底之间的电子跃迁产生的,因掺杂原子替换了S原子,由布局分析(表1)知掺杂使得Mo-S的键长变小,价电子受到的束缚增强,相对自由电子密度减少,导致可以发生能级跃迁的电子减少即介电函数虚部主峰峰值减小;另一方面,P、Si、Al掺杂所形成的Mo-P、Mo-Si、Mo-Al键长均大于Mo-S的键长,价电子所受的束缚减小,所以跃迁所需的能量减小即介电函数虚部主峰向低能方向偏移。掺杂后其介电函数的峰值减小和态密度图3完全对应。

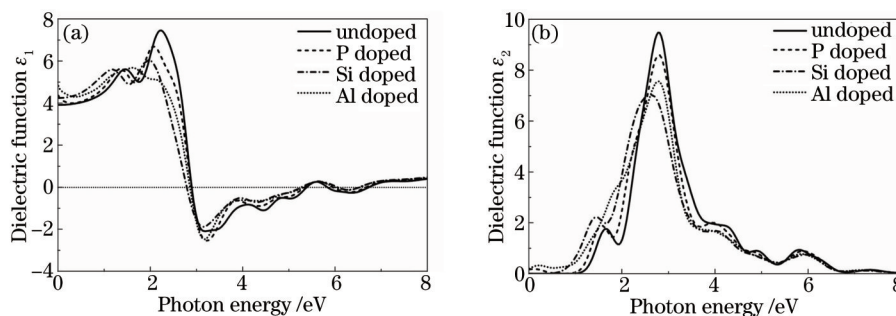


图4 (a) 单层MoS<sub>2</sub>介电函数实部; (b) 单层MoS<sub>2</sub>介电函数虚部

Fig.4 (a) Real part of dielectric function of monolayer MoS<sub>2</sub>; (b) imaginary part of dielectric function of monolayer MoS<sub>2</sub>

### 3.2.2 复折射率

图5为单层MoS<sub>2</sub>和不同元素掺杂MoS<sub>2</sub>的复折射率图,由复折射率和介电函数的关系  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nk$  (其中  $\epsilon_1$  表示介电函数实部,  $\epsilon_2$  表示介电函数虚部,  $n$  表示折射率,  $k$  表示消光系数),得到MoS<sub>2</sub>的复折射率。由图5(a)可知,未掺杂MoS<sub>2</sub>的折射率为  $n_0 = 1.98$ ,与图4中静态介电常数  $\epsilon_1(0) = 3.91$  相对应。折射率  $n$  在光电子能量2.33 eV处趋于峰值2.83,当光电子能量在2.33~3.42 eV范围内,  $n$  随着光电子能量的增加而急剧减小,在能量6.68 eV出现极小值0.15,表明MoS<sub>2</sub>在该能量处呈现出金属反射特性。在光子能量大于10.89 eV,折射率缓慢增大趋于稳定。掺杂使得MoS<sub>2</sub>的折射率  $n_0$  呈现不同程度的增加,掺杂P的折射率  $n_0$  增大为2.09,掺杂Si的折射率  $n_0$  为2.03,掺杂Al的折射率  $n_0$  为2.19;掺杂折射率的最大峰值均较未掺杂的减小且向低能方向移动,掺杂金属Al折射率改变最为明显。随着掺杂元素的性质由非金属到金属的变化,导致复折射率的变化规律呈现出相似的变化规律,说明不同性质的元素对其影响是不同的,导致其发生变化的原因与介电函数实部变化的原因相同即由掺杂元素的性质所导致。由图5(b)可知,消光系数与介电函数虚部[图4(b)]有相似变化趋势,未掺杂时消光系数  $k$  主要出现在2.45~3.75 eV的能量范围,在光电子能量2.97 eV处取得最大值为2.14,当光子能量大于2.97 eV,消光系数  $k$  随光电子能量的增加而减小;掺杂使得消

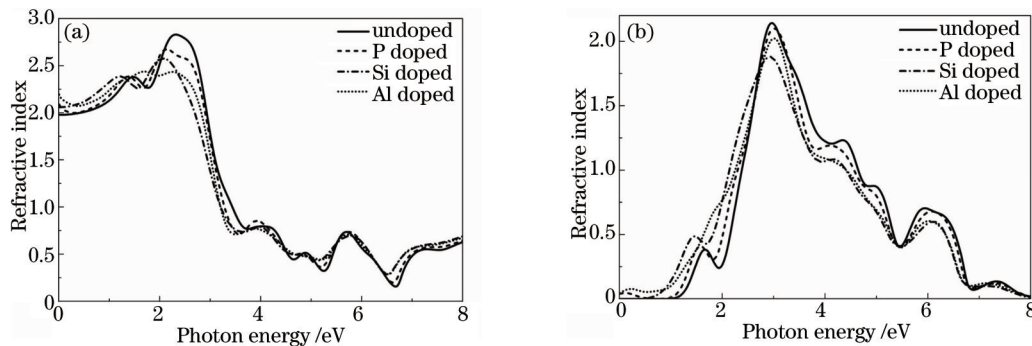


图5 (a) 单层MoS<sub>2</sub>折射率; (b) 单层MoS<sub>2</sub>消光系数

Fig.5 (a) Refractive index of monolayer MoS<sub>2</sub>; (b) extinction coefficient of monolayer MoS<sub>2</sub>

光系数  $k$  均减小。掺杂 P 消光系数  $k$  在光子能量为 3.00 eV 处有一极大值 2.10, 掺杂 Si 消光系数  $k$  在光子能量为 2.94 eV 处取极大值 1.88, 掺杂 Al 消光系数  $k$  在光子能量为 3.00 eV 处取极大值 2.02。由此可得, 掺杂金属 Al 和非金属 P 均小于掺杂半导体 Si 的影响, 导致其发生变化的原因与介电函数虚部变化的原因相同即掺杂后导致体系的有效质量和成键发生变化。当相对介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  不为零时, 消光系数与相对介电函数虚部成正比, 验证了复折射率与介电函数的对应关系。从图 5(b) 知杂质原子掺杂到体系中消光系数向低能方向漂移, 曲线变化规律与介电函数虚部对应。

### 3.2.3 光电导率

光电导率描述的是半导体材料电导率随着光照能量的变化而变化的物理参量。图 6 为单层 MoS<sub>2</sub> 和掺杂体系的光电导率实部, 从图中可以看出光电导率与介电函数的虚部是相对应的。MoS<sub>2</sub> 的光电导率主要集中在 2.28~4.18 eV 的能量范围。未掺杂时, 光电导率在 2.81 eV 处取得最大值 3.22, 峰值对应的能量来自于 S-3p 和 Mo-4d 态电子直接跃迁, 随着光子能量增大, 光电导率急剧减小。不同元素的掺杂均使得光电导率峰值均有一定程度的减小, P 掺杂时, 光电导率峰值的能量位置与未掺杂位置相同, 最大值为 2.92; Al 掺杂时, 光电导率在 2.84 eV 处取得最大值 2.57; Si 掺杂时, 光电导率在 2.78 eV 处取得最大值 2.26。计算结果显示, 掺杂 Si 对光电导率的峰值影响较大, 但对光电导率的能量区域几乎没有影响。

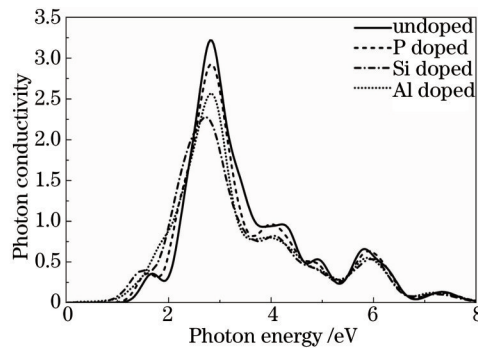


图 6 单层 MoS<sub>2</sub> 光电导率

Fig.6 Conductivity of monolayer MoS<sub>2</sub>

### 3.2.4 能量损失函数

图 7 为单层 MoS<sub>2</sub> 和掺杂体系的能量损失函数图, 能量损失函数描述电子通过均匀的电介质时电子能量损失的情况, 其数值代表等离子体振荡的关联特性。从介电函数可以得到电子的能量损失函数, 计算公式为

$$L(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (1)$$

式中  $L(\omega)$  表示能量损失函数,  $\omega$  表示角频率, 由图 7 可知, 掺杂对 MoS<sub>2</sub> 的能量损失发生明显的变化, 掺杂使 MoS<sub>2</sub> 的能量损失均向低能方向偏移, 且能量损失明显降低, 这是由于游离电子导致离子体振荡的关联削弱。未掺杂时, 在 6.74 eV 处能量损失达到最大 15.73; P 掺杂时, 在 6.67 eV 处能量损失最大 10.98; Al 掺杂时, 在 6.58 eV 处能量损失最大 6.74; Si 掺杂时, 在 6.79 eV 处能量损失最大 7.74, 掺杂金属 Al 能量损失最小。

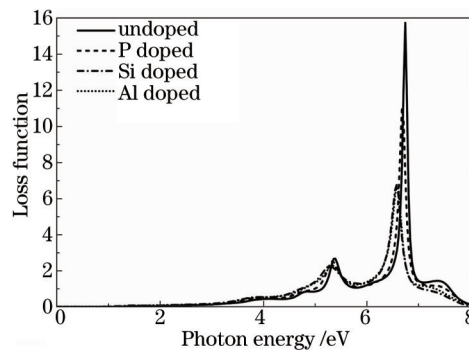


图 7 单层 MoS<sub>2</sub> 能量损失函数

Fig.7 Loss function of monolayer MoS<sub>2</sub>

## 4 结 论

采用基于第一性原理的赝势平面波方法,对比研究了未掺杂和分别掺杂非金属P、半导体Si及金属Al的单层MoS<sub>2</sub>的电子结构和光学性质。计算结果表明:掺杂单层MoS<sub>2</sub>均形成p型半导体且导带向低能方向显著偏移带隙减小,掺P和Si由K点直接带隙转变为 $\Gamma$ 点直接带隙、掺Al导带向低能方向偏移最为显著,带宽减小最大,形成禁带宽度为0.414 eV的K- $\Gamma$ 间接带隙半导体;通过态密度和布局分析知:实施掺杂改变了载流子的浓度而改变MoS<sub>2</sub>费米面附近的能带结构,对光学性质产生相应影响,其中掺杂金属Al对MoS<sub>2</sub>的光学性质影响最为显著,可增大MoS<sub>2</sub>的静态介电常数、折射率 $n_0$ ,降低能量损失。

## 参 考 文 献

- 1 Singh N, Jabbour G, Schwingenschlogl U. Optical and photocatalytic properties of two-dimensional MoS<sub>2</sub>[J]. Eur Phys J B, 2012, 85(11): 392-394.
- 2 Tonndorf P, Schmidt R, Böttger P, *et al.*. Photoluminescence emission and raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>[J]. Opt Express, 2013, 21(4): 4908-4916.
- 3 Dominko R, Arcon D, Mrzel A, *et al.*. Dichalcogenide nanotube electrodes for Li-ion batteries[J]. Adv Mater, 2002, 14(21): 1531-1534.
- 4 Late D J, Liu B, Matte H S, *et al.*. Hysteresis in single-layer MoS<sub>2</sub> field effect transistors[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5635-5641.
- 5 Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.*. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. Nature Nanotech, 2011, 6(3): 147-150.
- 6 Tsai M L, Su S H, Chang J K, *et al.*. Monolayer MoS<sub>2</sub> heterojunction solar cells[J]. ACS Nano, 2014, 8(8): 8317-8322.
- 7 Popov I, Seifert G, Tomanek D. Designing electrical contacts to MoS<sub>2</sub> monolayers: A computational study[J]. Phys Rev Lett, 2012, 108(15): 156802.
- 8 Yu S H, Lee Y, Jang S K, *et al.*. Dye-Sensitized MoS<sub>2</sub> photodetector with enhanced spectral photoresponse[J]. ACS Nano, 2014, 8(8): 8285-8291.
- 9 Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, *et al.*. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Lett, 2011, 11(12): 5111-5116.
- 10 Zhang Chunhong, Zhang Zhongzheng, Yan Wanjun, *et al.*. Study on first principle of photoelectrical properties of Al doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(11): 1116002.  
张春红, 张忠政, 闫万珺, 等. Al掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>光电性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2014, 34(11): 1116002.
- 11 Yang Zhihuai, Zhang Yunpeng, Zhang Meiguang, *et al.*. Effect of Na<sup>+</sup> on electronic structure and optical properties of spinel structure Co<sub>(1-x)</sub>Na<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(11): 1102001.  
杨志怀, 张云鹏, 张美光, 等. Na<sup>+</sup>对尖晶石结构Co<sub>(1-x)</sub>Na<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电子结构及光学性质的影响[J]. 光学学报, 2014, 34(11): 1102001.
- 12 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of CrSi<sub>2</sub>[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0516003.  
闫万珺, 周士芸, 谢 泉, 等. Al掺杂浓度对CrSi<sub>2</sub>电子结构及光学性质的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0516003.
- 13 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. First principles study of electronic structure and optical properties for Co-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(6): 0616003.  
闫万珺, 周士芸, 谢 泉, 等. Co掺杂 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2011, 31(6): 0616003.
- 14 Yan Wanjun, Zhang Zhongzheng, Guo Xiaotian, *et al.*. First principles calculation on the photoelectric properties of V-Al co-doped CrSi<sub>2</sub> [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0416002.  
闫万珺, 张忠政, 郭笑天, 等. 第一性原理计算V-Al共掺杂CrSi<sub>2</sub>的光电特性[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0416002.
- 15 Wang Y Z, Wang B L, Huang R, *et al.*. First-principles study of transition-metal atoms adsorption on MoS<sub>2</sub> monolayer [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 63: 276-282.
- 16 Feng L P, Su J, Liu Z T. Effect of vacancies on structural, electronic and optical properties of monolayer MoS<sub>2</sub>:A first-principles study[J]. Journal of Alloys Compounds, 2014, 613: 122-127.
- 17 Mao R, Byoung D K, Ki W K. Thermal transport properties of metal/MoS<sub>2</sub> interfaces from first principles[J]. Journal of Applied Physic, 2014, 116(3): 034302.
- 18 Liu Jun, Liang Pei, Shu Haibo, *et al.*. First principles study on molecule doping in MoS<sub>2</sub> monolayer[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(11): 117101.

- 刘俊, 梁培, 舒海波, 等. 单层MoS<sub>2</sub>分子掺杂的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(11): 117101.
- 19 Wu Musheng, Xu Bo, Liu Gang, *et al.*. First-principles study on the electronic structures of Cr- and W-doped single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. Acta Phys Sin, 2013, 62(3): 037103.
- 吴木生, 徐波, 刘刚, 等. Cr和W掺杂的单层MoS<sub>2</sub>电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(3): 037103.
- 20 Zhang Changhua, Yu Zhiqiang, Liao Honghua. Electronic structure and photoelectric properties of Te-doped single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(7): 785-790.
- 张昌华, 余志强, 廖红华. Te掺杂单层MoS<sub>2</sub>电子结构与光电性质[J]. 发光学报, 2014, 35(7): 785-790.
- 21 Kam K K, Parkinson B A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides[J]. J Phys Chem, 1982, 86(4): 463-467.

栏目编辑: 张浩佳