文章编号: 1674-8085(2020)01-0010-06

# MoTe<sub>2</sub>的电子结构及光学性质的理论研究

马睿华,刘珊珊,辛 霞,周慧颖,任梦琦,\*伍冬兰

(井冈山大学数理学院, 江西, 吉安 343009)

摘 要:利用密度泛函理论第一性原理方法对 MoTe<sub>2</sub>的能带结构、能态密度和光学性质进行了理论计算,得到能带结构、态密度、光吸收谱、能量损失谱和介电函数等光学性质。结果表明:MoTe<sub>2</sub>具有间接带隙宽度为 1.066 eV 的半导体材料,价带主要由 Mo 的 5s4p 价电子和 Te 的 5s5p 价电子起主要作用;导带由 Mo 和 Te 的 4d 价电子起主要作用。由获得的光学性质可知,介电函数的实部和虚部的峰值都出现在低能区;位于可见到紫外区域的光子具有很强的吸收,最大吸收系数为 2.84×10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>;同时在光子能量为 16.40 eV 处出现了共振现象,其它区域内电子之间共振非常微弱。这些光学性质奠定了该材料在制作微电子和光电子器件方面的作用。

关键词: MoTe<sub>2</sub>; 电子结构; 光学性质; 第一性原理

中图分类号: O561.3 文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2020.01.003

# STUDYON THE ELECTRIC STRUCTURE AND OPTICAL ELECTRICAL CHARACTERISTIC OF MoTe<sub>2</sub>

MA Rui-hua, LIU Shan-shan, XIN Xia, ZHOU Hui-ying, REN Meng-qi,\*WU Dong-lan (School of Mathematic and Physical, Jinggangshan University, Ji'anJiangxi 343009, China)

**Abstract:** In this paper, the first-principle of ultra-soft pseudopotential method of density functional theory is used to theoretically calculate the energy band structure, energy density and optical properties of MoTe<sub>2</sub>. The results show that MoTe<sub>2</sub> is a semiconductor material with an indirect band gap and the bandgap width is1.066eV. The formation of the valence band and the conduction band is caused by the valence electrons of Mo and Te. Specifically, the formation of the valence bands by the 5s4p states of Mo and the 5s5p states of Te play different roles, the conduction band formation, the 4dstate of Mo and Te have a greater effect, other states has only a little effect. Through the calculation and analysis, the optical properties of MoTe<sub>2</sub> has a strong absorption of visible photons in the ultraviolet region with a maximum absorption coefficient of  $2.84 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . MoTe<sub>2</sub> has a resonance phenomenon at about 16.40eV, and the resonance between electrons is very weakin other regions. The optical properties of MoTe<sub>2</sub> lay a foundation for its role in the fabrication of microelectronics and optoelectronic devices, which can provide theoretical reference for further study of MoTe<sub>2</sub> material in the future.

**Key words:** MoTe<sub>2</sub>; electronic structure; optical properties; first principles

收稿日期: 2019-10-12; 修改日期: 2019-11-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(11564019, 11147158); 江西省教育厅科研课题(GJJ170654)

作者简介:马睿华(1999-),男,河南洛阳人,井冈山大学数理学院本科生(E-mail:maruihua@jgsu.edu.cn);

刘珊珊(1999-),女,江西九江人,井冈山大学数理学院本科生(E-mail:liushanshan@jgsu.edu.cn);

辛 霞(1999-), 女,山东烟台人,井冈山大学数理学院本科生(E-mail:xinxia@jgsu.edu.cn);

周慧颖(1998-),女,山东潍坊人,井冈山大学数理学院本科生(E-mail:zhouhuiying@jgsu.edu.cn);

任梦琦(1998-), 女, 山东东营人, 井冈山大学数理学院本科生(E-mail:renmengqi@jgsu.edu.cn);

<sup>\*</sup>伍冬兰(1978-),女,江西吉安人,教授,博士,主要从事分子结构与光谱研究(E-mail:wudonglan1216@sina.com).

# 0 引言

近年来,随着半导体器件理论和制造技术的发展,由最初的硅材料到以石墨烯为主的层状纳米材料<sup>[1-2]</sup>,再到过渡金属硫族化合物材料的发展中,其中二维过渡金属硫族化合物(TMDs)<sup>[3]</sup>由于其较高的载流子迁移率、适当的带隙、较大的开关比以及带隙具有层数依赖性等优点,迅速成为材料领域的研究热点<sup>[4-6]</sup>。二碲化钼(MoTe<sub>2</sub>)是TMDs家族重要的组成部分,其除了具有上述提到的优异性质外,还具有一些十分独特的性质。与其它TMDs材料相比,MoTe<sub>2</sub>的能带隙最小(1.1 eV)<sup>[7]</sup>,并且MoTe<sub>2</sub>是唯一一种半导体的三棱柱结构(2H相)和金属性质的扭曲八面体结构(1T'相)均能稳定存在的材料,而且这两种相结构在一定条件下可以发生可逆转变<sup>[8]</sup>。这些优异的性质使MoTe<sub>2</sub>材料在电子和光电器件领域具有广泛的应用前景。

然而尽管MoTe<sub>2</sub>材料具有众多优异的性质,该 材料的制备却是一个很大的难题,目前化学气相沉 积法(CVD)被认为是制备二维MoTe<sub>2</sub>薄膜最有效 的方法,但是由于Mo、Te之间电负差很小,导致 Mo和Te原子间通过化学反应形成化学键很困难, 因此不容易得到纯相的MoTe<sub>2</sub>薄膜<sup>[9]</sup>。本文利用密 度泛函理论第一性原理的超软赝势的方法进行理 论计算,分析了MoTe<sub>2</sub>的能带结构、态密度和光学 性质等物理特性,这为制备该材料提供理论参数参 考。首先利用基于密度泛函方法的从头计算量子力 学程序软件CASTEP<sup>[10]</sup>对晶体的结构进行优化,计 算分析得到了能带结构图、态密度图以及介电函数 图等示意图,再根据优化后的结构图进一步分析得 到MoTe<sub>2</sub>各物理性质参数,再利用相关数据分析计 算出MoTe<sub>2</sub>的光学性质。

## 1 理论计算方法

## 1.1 模型及计算方法

图1是MoTe<sub>2</sub>的分子结构示意图,从图中可以得 到MoTe<sub>2</sub>晶体结构属于类似于石墨烯的六方晶系中 的正交晶系。晶格常数为a=0.352 nm; b=0.352 nm; c=1.397 nm。



图1 MoTe2晶体结构示意图 Fig.1 The atomic structure diagram of MoTe2

本文基于密度泛函理论的从头计算量子力学 程序软件CASTEP程序包,采用第一性原理中的超 软赝势的方法理论模拟晶体、晶体界面和晶体表面 的特性。利用BFGS算法优化MoTe2晶体结构,计算 分析能带结构、电子态密度和光学性质。计算过程 中,忽略电子的自旋影响,采用超软赝势平面波的 方法处理离子及价电子之间的相互作用,其中截断 能为E<sub>cut</sub>=320 eV,价电子选取Mo的4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup>电子和Te 的5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup>组态电子,其它的轨道电子固定为芯电子。 自洽精度为每一个原子的能量不超过5×10<sup>-7</sup>eV,布 里渊区的k点设置为8×8×2。

## 1.2 MoTe<sub>2</sub>的光学性质

MoTe<sub>2</sub>的光学特性函数可以由复介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\varepsilon)^{[11]}$ 转换得到。其中复介电函数和复 折射率关系如下:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{1}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk$$
 (2)

 $(\mathbf{3})$ 

式中n为消光系数, k代表折射率。从MoTe<sub>2</sub>跃迁的 概率导出介电函数的虚部,再根据科拉莫斯-克勒尼 之间的色散关系,由介电函数虚部计算进而得到函 数实部,关系如下<sup>[12]</sup>:

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{4\pi^{2}}{m^{2}\omega^{2}} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^{3} \frac{K}{\pi} |a \cdot M_{CV}(K)|^{2} \times$$

$$\delta \left[ E_C(K) - E_V(K) - \omega \right]$$

$$\varepsilon_{1}(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^{2}}{m^{2}} \sum_{V.C} \int_{BZ} d^{3} \frac{K |a \cdot M_{CV}(K)|^{2}}{\pi [E_{c}(K) - E_{V}(K)]} \times \frac{1}{[E_{C}(K) - E_{V}(K)]^{2} - \omega^{2}}$$
(4)

上两式中, $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 分别是介电函数的实部和虚

部,  $m 和 E 分别是自由电子的质量和电量, <math>\omega$  是入 射光子频率, C 为导带和 V 为价带, BZ 代表是第 一布里渊区, K 是倒格矢,  $|a \cdot M_{CV}(K)|^2$  是动量转移 概率矩阵元,  $E_c(K) 和 E_v(K) 分别代表导带和价带$ 上的本征能级。

由于折射率、吸收谱和反射系数等光学性质的 函数与介电函数存在一定的联系,因此可以通过 KK关系得出其他光学参量。

# 2 计算结果及讨论

#### 2.1 MoTe<sub>2</sub>的电子结构

图2是MoTe,电子的能带结构图。图中表明 MoTe2导带的最小值为1.036 eV,在第一布里渊区 的K点取得,在第一布里渊区的G点取得价带的最 大值为-0.03 eV。由于最大和最小值的取得点不在 同一点上,说明带隙结构为间接带隙,带隙宽度为 Egap=1.066 eV, 与实验值1.1 eV<sup>[7]</sup>吻合较好。各布里 渊区中高对称点的导带和价带能量特征值如表1所 示。根据晶体场论配位对中心离子的d轨道和f轨道 的影响,利用分子轨道理论对双原子分子的分子结 构及配位场进行了有效的近似,可以影响费米面附 近的能量。分析能带结构可得轨道分裂发生在G点, 是因为Mo的d轨道电子之间存在扰动的缘故,致使 导带分裂变成导带及次导带。从图中还能够看出, G点位置出现了简并能峰,这是因为价带和次价带 在G点出现了简并现象。综上分析可知,能带结构 构成的缘由,是由于电子在分裂d轨道上的再次分 布引起能级分裂形成的。



Fig.2 The band structure of  $MoTe_2$ 

表 1 MoTe<sub>2</sub> 各 K 点在价带最高点  $E_v$ 和导带最低点  $E_c$  的能量值 Table 1 The energy value of  $E_v$  and  $E_c$  of MoTe<sub>2</sub> in the K points

		0.		-			•
	G	А	Н	К	G	М	L
$E_c/eV$	2.825	2.888	1.018	1.036	2.843	1.297	1.333
$E_v/eV$	0.0	-0.97	-0.196	-0.034	-0.030	-0.267	-0.447

图 3 是 MoTe2 电子态密度分布图, 直观地表示 了各电子态对导带与价带的作用。由总态密度分布图可 知,各峰值出现的能量区间有-61.394 eV~-60.297 eV, -35.65eV~-34.335 eV , -13.265eV~-9.879 eV , -6.116~0.28 eV 和 0.28 eV~8.558 eV。结合 Mo 和 Te 原子的分态密度图进行分析可知:当 MoTe<sub>2</sub>处于价 带-61.394 eV~-60.297 eV 的能量区间时,峰值主要 由 Mo 原子的 5s 电子和 Te 原子的 5s 电子共同决定 的; 而处于-35.65 eV~-34.335 eV 能量区间时, 由 Mo 的 4p 电子和 Te 原子的 5p 电子共同决定的; 当 处于-13.265 eV~-9.879 eV 的能量区间时, 主要由 Te 的 5s 电子决定, 其它电子贡献较少; 当处于 -6.116~0.28 eV 能量区间时, 主要由 Te 的 4d5p 电 子和 Mo 的 4d 电子共同决定,其余电子在此能量区 间的贡献较小; 而能量区间在 0.28 eV~8.558 eV 导 带能量范围的中,主要由Mo的4d电子和Te的4d5p 电子共同决定的, Te 的 5s 电子和 Mo 的 4p5s 电子 只有少量贡献。结合分态密度图可推出,中心原子 的轨道容易排列组合,形成杂化轨道。从图 3 中还 可以发现,当 Mo 的 4d 电子和 Te 的 5s5p 电子的能 量值为 0.28 eV 时将形成杂化轨道, 这个杂化轨道 形成了价带顶。从能带结构图中可以知道简并度出 现在价带的 G 点,这种现象也可以被证明。从分态 密度图 3(b)可以看出,在 1.597 eV 能量值附近, Mo 的 4d 电子的次峰表明导带主要由 Mo 的 4d 态 决定,而结合能带结构图表明它恰好对应于导带的 最小值并构成导带的底部,并且在过度自由状态下 的 Mo 的 4d 电子很可能在影响下形成扰动态 Te 的 5p 电子,这是由于自旋轨道耦合会诱导轨道分裂形 成的,与能级结构分析结果一致。



#### 2.2 MoTe<sub>2</sub>的光学性质

## 2.2.1 MoTe2的复介电函数

由于介电函数的虚部能够通过一定的关系得 出其他的光学性质,而且介电函数的虚部及实部有 着因果关系,他们之间可以通过 KK 关系相互转化 得到,因此介电函数在光学性质的计算过程中是非 常重要的一部分。

图4为入射光子能量范围0~20 eV内的介电函 数,表明介电函数的实部R<sub>m</sub>和虚部I<sub>m</sub>随光子能量的 变化关系。图中表明实部的极大值为25.73 eV,而 虚部的极大值为21.12 eV, 1.90eV和16.33 eV两个能 量为实部的曲线和实轴的交点,介电函数的实部取 得负值时的能量范围是3.6~16.33 eV, 实部的极小 值为-7.03 eV而虚部的极小值为0 eV。介电函数虚部 Im反映物质对光的吸收情况,一般由图中的介电峰 呈现,因为介电峰是由价带和导带之间的电子相互 转变形成的,从这个介电峰值,还可以看出电子结 构和其他光学性质及光谱信息。将介电函数图和态 密度图进行对比分析,可以得出电子的跃迁的信 息,再通过计算能级之间的能量差,则可推出介电 常数虚部的谱线频率,然后依靠能量之间存在的差 异,计算出介电常数虚部Im及其谱线频率,最后由 电子的跃迁概率推导出强度。



Fig.4 The dielectric function of MoTe<sub>2</sub>

#### 2.2.2 MoTe2的复折射率

根据介电函数分析得到的信息,由于介电函数的虚部与其它光学性质存在一定的相互关系,因此可以通过获得的介电函数的虚部参数,获得该材料的折射率、吸收谱和能量损函数等光学性质。图 5 为 MoTe<sub>2</sub> 的复折射率随频率的分布关系图,*n* 和 *k* 分别为折射率和消光系数。分析图 5 可知,光电子能量在 0~1.14 eV 范围内出现了最大的折射率,但当大于 1.14 eV 时,折射率逐渐变小,且在 7.87 eV 时,出现一个较小的峰值,最后逐渐降低为 0。由复折射率与介电函数之间的关系可得消光系数 *k*,如下:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{5}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{6}$$

由图可知, 消光系数 *k* 在 *E* = 4.53 eV 处有一极 大值, 在 *E* < 0.01 eV 及 *E* > 16.58 eV 区域内, *k* 趋 于零, 但在 *k* 曲线的递增和递减区, *n* 曲线出现峰 值和低谷, 它们的位置分别为 6.48 eV 和 7.87 eV。



2.2.3 MoTe2的反射谱

图6为随光子能量变化时反射率的变化趋势。 如图6所示,反射率出现了三个峰值和两个低谷的 变化趋势,在0~5.82 eV的能量范围内,反射率具有 0.64 eV的峰值;在5.82~7.6 eV,反射率具有0.37 eV 的低谷;在7.6~11.21 eV,反射率具有0.82 eV的最 大峰值;在11.21~14.60 eV,反射率具有0.69 eV的 低谷;在14.60~16.09 eV,反射率具有0.82 eV最大 的峰值,之后迅速减少趋于零。这些分析表明反射 率大部分值都大于0.4,说明MoTe<sub>2</sub>具有相对较高的 反射率,处于该区域内的入射光大部分会被反射回 来,具备较强的反射性质。通过比较分析发现,最 大反射率0.82 eV小于MoS<sub>2</sub>(0.93 eV)<sup>[13]</sup>,说明MoTe<sub>2</sub> 晶体更易吸收光子。



图 6 MoTe<sub>2</sub>的反射谱 Fig.6 The reflectivity of MoTe<sub>2</sub>

2.2.4 MoTe2的吸收谱

通过介电函数虚部与吸收系数 α 之间的关系, 可得出吸收系数如图 7 所示。

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2 \tag{7}$$

关系式中,  $\varepsilon_2$ 为介电函数的虚部, *n* 为折射率, *c* 为真空中的光速,  $\omega$  为入射光的频率。从 MoTe<sub>2</sub> 的吸收光谱图可看出, 吸收峰分别位于 5.20 eV 和 9.05 eV。这是因为 Te 的 5s 电子跃迁到 Mo 的 4d 电子和 Mo 的 4 s 电子跃迁到 Te 的 5 p 电子态。 同时吸收光谱在高能区域更高, 且在 9.05 eV 处 存在一个最大吸收峰 283651 cm<sup>-1</sup> (MoS<sub>2</sub> 的值为 317027 cm<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>, 这说明 MoS<sub>2</sub> 晶体具有更强的吸 收红外光子的特性, 这与反射率分析结果一致。当 光子能量大于 17.53 eV 时, MoTe<sub>2</sub> 的吸收值趋于零, 这种现象称为"透明现象",意味着当红外光通过 MoTe<sub>2</sub> 晶体时, 不会被吸收。



#### 2.2.5 MoTe<sub>2</sub>的能量损失函数

物质的能量损失函数揭示了各状态的粒子持 续集体震荡的关系特性。根据 MoTe<sub>2</sub>的能量损失函 数分别与复介电函数实部和虚部所对应的关系式 即可推出能量损失函数如图 8。由图可知,在能量 E=16.40 eV 处,函数存在最大值为 63.39 eV,之后 曲线由峰值近乎笔直减小直到 0。结合态密度和能 带结构图可推出:在 E=16.40 eV 处 Mo 的 4s、4d 和 Te 的 5p 电子发生共振,处在原子最活跃的时候。 在 E<13.18 eV 和 E>17.26 eV 范围内发生的能量损 失值几乎为 0,也就是说电子之间的共振非常微弱, 即电子之间没有发生共振现象。通过比较分析发现, 最大能量损失值 63.39 eV 小于 MoS<sub>2</sub>(139.01 eV)<sup>[13]</sup>, 说明该晶体的粒子持续集体震荡特性小于 MoS<sub>2</sub> 晶体。



#### 2.2.6 MoTe2 的光电导率

由光电导率实部  $R_e$  与介电函数虚部 $\varepsilon_2$ 的关系可推出 MoTe<sub>2</sub> 的光电导率如图 9 所示。

$$\sigma_r(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega) \tag{8}$$

关系式中 or 为光电导率的实部, Eo 为真空介电

场数,  $\varepsilon_0$  为介电函数的虚部。物质的光电导率的实 部代表能带间电子跃迁信息,峰值为诸多电子从价 带到导带跃迁的贡献之和。图 9 中 I<sub>m</sub> 为光电导率虚 部, R<sub>e</sub> 为光电导率实部。其中 R<sub>e</sub> 曲线出现两个峰 值,分别位于 3.62 eV 和 8.25 eV 位置处,分析发现 这两个峰值恰好与介电函数的虚部和吸收谱的峰 值的位置相差不远。I<sub>m</sub> 曲线中的峰值位于实部递减 区域,谷位出现在实部的递增区域,其峰值分别在 5.36 eV 和 9.29 eV 处。不难看出,该位置与介电函 数的虚部以及吸收谱的峰值位置非常相近。



## 3 结论

本文采用第一性原理的超软赝势方法计算和 分析了 MoTe<sub>2</sub>的能带结构、态密度和光学性质。得 出材料 MoTe<sub>2</sub>具有间接带隙宽为 1.066 eV 的半导体 材料,价带和导带均由 Mo 和 Te 的价电子起作用 形成的。由光学性质分析得出介电函数的实部和虚 部的峰值都出现在低能区;光吸收谱显示材料 MoTe<sub>2</sub> 对紫外光的吸收作用最大,吸收系数为 2.84×10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>,其它区域吸收系数趋于 0,出现了 "透明现象";光子能量位于 16.40 eV 位置附件出 现了共振现象,其它位置的电子之间共振非常微 弱。这些电子结构和光学性质奠定了该材料在制作 微电子和光电子器件方面的主导作用,尤其是在紫 外探测器应用方面有着潜在的应用前景。

## 参考文献:

 Govinda R B, Rao H S S R, Rao C N R. Decoration of few-layer graphene-like MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> by noble metal nanoparticles[J]. Journal of Cluster Science, 2012, 23(3): 929-937.

- [2] Mondal B, Sengupta K, Rana A, et al. Cobalt corrole catalyst for efficient Hydrogen evolution reaction from H<sub>2</sub>O under ambient conditions: reactivity, spectroscopy, and density functional theory calculations[J]. Inorganic chemistry, 2013, 52(6): 3381-3387.
- [3] Wlison J A, Yoffe A D. Transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of observed optical, electrical and structural properties[J]. Adv. Phys,1969, 18: 193-335.
- [4] Zhang X, Tan Q H, Wu J B, et al. Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials[J]. Nanoscale, 2016, 8: 6435-6450.
- [5] Luxa J, Jankovsky O, Sedmidubsky D, et al. Origin of exotic ferromagnetic be havior in exfoliated layered transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>[J]. Nanoscale, 2015, 8: 1960-1967.
- [6] Chen X. Optical study on two dimensional transition metal dichalcogenides[J]. University of Hong Kong, 2015, 44: 2629-2642.
- [7] Xu X A, Li X B, Feng Q L, et al. Thermodynamics and kinetics synergetic phase-engineering of CVD grown single crystal MoTe<sub>2</sub> films[J].Crystal Growth & Design, 2018,18(5): 2844-2850.
- [8] Zhou L, Xu K, Zubair A, et al. Large-area synthesis of high-quality uniform few-layer MoTe<sub>2</sub>[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137: 11892-11895.
- [9] Wang Y, Xiao J, Zhu H, et al. Structral phase transition in monolayer MoTe<sub>2</sub> driven by electrostatic doping[J]. Nature, 2017, 550: 487-491.
- [10] Pu J, Yomogida Y, Liu K K, et al. Highly flexible MoS<sub>2</sub> thin-film transistors with ion gel dielectrics[J]. Nano Letters, 2012, 12: 4013-4017.
- [11] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M].北京: 科学出版 社, 2002: 76-94.
- [12] Kang D F, Zhou Y Z, Yi W, et al. Superconductivity emerging from a suppressed large magnetoresistant state in tungsten ditelluride[J]. Nature communications, 2015, 6:392-397.
- [13] 范哲梅,蒋立鹏,伍冬兰. 第一性原理研究MoS<sub>2</sub>的电子 结构和光学性质[J]. 井冈山大学学报:自然科学版, 2019, 39(6): 7-13.