

文章编号: 1674-8085(2021)01-0007-07

MoSe₂ 电子结构和光学性质的理论研究

蒋立鹏, 袁金宏, 马睿华, 刘珊珊, 辛霞, *伍冬兰

(井冈山大学数理学院, 江西, 吉安 343009)

摘 要: 基于密度泛函理论第一性原理, 计算了 MoSe₂ 的能带结构、态密度和光学性质, 再根据相关参数分析了该材料的半导体特性和光学性质。能带结构结果表明 MoSe₂ 具有间接带隙宽度为 0.853 eV 的半导体材料, 从态密度图可看出价带由 Mo 的 5s4d 价电子和 Se 的 4s4p 价电子起主要作用, 其它价电子作用较少导带主要是 Mo 的 4d 和 Se 的 4s4p 价电子作用。通过计算得到的复介电函数, 根据其它光学参数与其之间的关系, 分析获得复折射率、反射和吸收谱、能量损失函数和光电导率等光学性质。由光学性质可知复介电函数的峰值都出现在低能区; 介于可见到紫外区域的光子具有最大的吸收系数 $2.99 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$; 在光子能量 17.93 eV 处, Mo 的 4s4d 和 Se 的 4p 电子发生共振, 其它区域能量损失值都趋于 0, 说明电子之间共振非常微弱。这些光学性质在制作微电子、光电子器件和紫外探测器方面有着广泛的应用前景。

关键词: MoSe₂; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号: O561.3

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2021.01.002

THEORETICAL RESEARCH ON THE ELECTRIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF MoSe₂

JIANG Li-peng, YUAN Jin-hong, MA Rui-hua, LIU San-san, XIN Xia, *WU Dong-lan

(School of Mathematic and Physical, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: Based on the first principle of DFT, the band structure, density of states and optical properties of MoSe₂ are calculated, and the semiconductor and optical properties of MoSe₂ are analyzed according to the relevant parameters. The analysis of band structure showed that MoSe₂ had a semiconductor material with an indirect band gap width of 0.853eV. Which could be seen that the valence band played a major role of the 5s4d valence electron of Mo and the 4s4p valence electron of Se through the density of state diagram, while the other valence electron was less conduction band, and the conduction band was mainly composed of the 4d valence electron of Mo and the 4s4p valence electron of Se. According to the relationship between other optical parameters and the calculated complex dielectric function, the optical properties such as complex refractive index, reflection and absorption spectrum, energy loss function and photoconductivity were obtained. It could be seen from the optical properties that the peak value of complex dielectric function appeared in the low-energy region. The photons in the visible ultraviolet region had the maximum absorption coefficient of $2.99 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$. At the photon energy of 17.93eV, the 4s4d of Mo and 4p of Se had electron resonate, and the energy loss values in other regions tended to 0, the result indicated that the resonance was very weak between electrons. These optical properties had wide application

收稿日期: 2020-08-14; 修改日期: 2020-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(11564019, 11147158); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ170654)

作者简介: 蒋立鹏(1996-), 男, 江西南昌人, 井冈山大学数理学院本科生(jianglipeng@jgsu.edu.cn);

袁金宏(1977-), 女, 江西吉安人, 讲师, 主要从事理论计算研究(yuanjinhong@jgsu.edu.cn);

马睿华(1999-), 男, 河南洛阳人, 井冈山大学数理学院本科生(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(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(xinxia@jgsu.edu.cn);

*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(wudonglan1216@sina.com).

prospects in the fabrication of microelectronics, optoelectronic devices and UV detectors.

Key words: MoSe₂; first principles; electronic structure; optical properties

0 引言

过渡金属二硒化物,是由第四副族、第五副族、第六副族以及第六主族元素形成的化合物,被广泛应用于光催化、储能、固体润滑、微电子和光电领域等领域^[1-6]。通过研究不同的过渡金属硫和硒化物CdS、MoSe₂、MoS₂,发现该类材料和石墨烯相比,具有较宽的禁带宽度,这在场效应晶体管和低功率电子等方面发挥着比较重要的作用^[7-9]。这种单层材料有着很强的自旋-轨道耦合以及反演对称的破坏性,这个性质正好符合半导体在应用方面的要求^[10]。

MoSe₂是共价化合物,灰黑色,常温下密度为6g/mL,熔点约为1200℃,属于六方晶系,具有和夹心饼干相似的结构,分子层之间通过非常微弱的范德瓦尔斯作用松散的结合在一起,相邻的分子层之间可以互相滑动,只有很小的摩擦系数,因此常被当作为润滑剂。MoSe₂中的每个钼原子被6个硒原子所围绕,显示出三棱柱形状,再加上Mo-Se表面积较大,表面活性高,所以具有较强的催化活性,常被当作催化剂应用于煤油加工行业。由于该材料的分子层具有较大的间距,因此有些离子(如Li⁺和Na⁺)可以很容易地插入硒化钼的层间,形成插层化合物^[11],这在材料的变性和开发新型功能材料方向都具有广泛的应用。最近几年研究发现,当将MoSe₂的厚度限定为单层结构,间接带隙可以变为直接带隙的半导体,使得光致发光的强度得到明显的提高^[12-13]。这些特性使得其在光电领域应用方面有着极大的潜能,如制作光电探测仪等。

本文在前期研究的基础上,利用密度泛函理论第一性原理的超软赝势的方法,详细地研究和分析了MoSe₂的能带结构、态密度和光学性质。首先基于密度泛函方法的从头算量子力学程序软件包CASTEP^[14]对晶体的结构进行优化计算,获得了能带结构、态密度以及复介电函数等示意图,然后利用优化后的示意图进一步分析得到MoSe₂的光学性质参数。这为进一步实验研究MoSe₂材料光电特性

提供理论参考。

1 理论方法

1.1 计算模型

图1是MoSe₂的分子结构示意图,从图中可以得到MoSe₂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 $a=0.330\text{ nm}$; $b=0.330\text{ nm}$; $c=1.293\text{ nm}$ 。

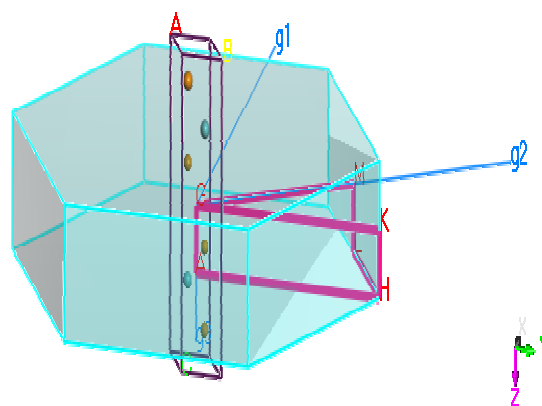


图1 MoSe₂晶体结构示意图

Fig.1 The atomic structure diagram of MoSe₂

基于密度泛函理论的从头计算量子力学程序软件CASTEP,利用其中第一性原理中的超软赝势方法,用密度泛函理论模拟晶体、晶体界面和晶体表面的特性。利用BFGS算法对MoSe₂整体的晶体结构进行优化,分别计算能带结构,电子态密度和光学性质。优化计算中,忽略电子的自旋影响,选取截断能 $E_{\text{cut}}=300\text{ eV}$,同时采用超软赝势平面波处理离子及价电子之间的相互作用,其中价电子选取Mo的 $4d^55s^1$ 电子和Se的 $4s^24p^4$ 组态电子,其它轨道的电子都冻结为芯电子,自洽精度选择每个原子的能量不超过 $6\times 10^{-7}\text{ eV}$,不考虑原子间的相互作用,在布里渊区的k点设置为 $9\times 9\times 2$ 。

1.2 光学性质的理论描述

MoSe₂的光学特性与复介电函数 $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ ^[15]存在一定的转换关系。例如复折射率与复介电函数之间可根据以下关系进行转

换得到:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1)$$

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

上式 n 代表消光系数, k 为折射率。从跃迁概率可计算出介电函数的虚部,然后再根据科拉莫斯-克若尼的色散关系,进而计算得到函数实部,即^[16]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{K}{\pi} |a \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \omega] \quad (3)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{K |a \cdot M_{CV}(K)|^2}{\pi [E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{1}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \omega^2} \quad (4)$$

式中 ε_1 和 ε_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, ω 是入射光子频率, C 和 V 分别为导带和价带, BZ 代表第一布里渊区, 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 $E_V(K)$ 分别是导带和价带的本征能级。

本文借助于KK关系,根据光学性质函数与介电函数存在的一定联系,得出上述光学性质参量。

2 计算结果及讨论

2.1 MoSe₂的电子结构

图2是本文计算的电子能带结构图。结果表明导带在第一布里渊区的K点取得,最小值为0.869 eV,价带在第一布里渊区的G点取得,最大值为0.016 eV。这种带隙结构特征称之为间接带隙,带隙宽度值为 $E_{\text{gap}}=0.853$ eV。利用分子轨道理论对双原子分子的结构及配位场进行有效的近似,再根据晶体场论配位对中心离子的d轨道和f轨道的影响,分析能带结构图发现轨道分裂发生在G点,这是因为Mo的d轨道电子之间存在扰动,导致导带分裂变成导带及次导带。从图中还可看出,G点出现了简并能峰,这是因为价带在G点出现了价带和次价带简并的现象,电子在d轨道上重新分布再次引起能级分裂,这即为能带结构构成的缘由。

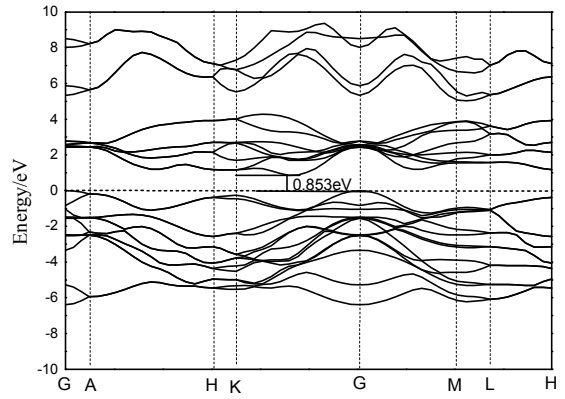


图2 能带结构图

Fig. 2 The band structure of MoSe₂

图3是MoSe₂电子态密度,表示各态电子对导带与价带起的主要作用。由图可知,各峰值主要出现在价带能量区间-61.9~-60.61 eV, -36.05~-34.54 eV, -15.08~-12.06 eV, -6.38~0 eV和0~9.53 eV。结合Mo和Se原子的分态密度图对各峰值进行分析,发现当MoSe₂处于-61.9~-60.61 eV能量区间时,主要由Mo原子的5s态电子决定其态密度,而处于-36.05~-34.54 eV能量区间时,由Mo的4p电子决定;当处于-15.08~-12.06 eV的能量区间时,主要由Se的4s态电子决定,而处于-6.38~0 eV能量区间时,主要由Se的4p态电子和Mo的4d电子决定,其余态电子在此能量区间的贡献较小。能量区间在0~9.53 eV导带能量范围中,主要由Mo原子的4d态电子和Se原子的4p4s态电子共同决定的,但是Se原子的4s态电子贡献很小。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。图中Mo的4d态电子和Se的4s4p态电子的能量值为0 eV时将形成杂化轨道,形成价带顶。从前面能带结构图分析可知简并度出现在价带的G点,从分态密度图3(b)也可看出,在3 eV能量值附近,Mo的4d电子的局部峰主要由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,这些在过度自由状态下的Mo的4d态电子很可能在影响下形成扰动态Se的4s态电子。因为自旋轨道耦合会诱导轨道分裂,图中自旋轨道耦合分裂分别对应于4d 1/2和4d 3/2。

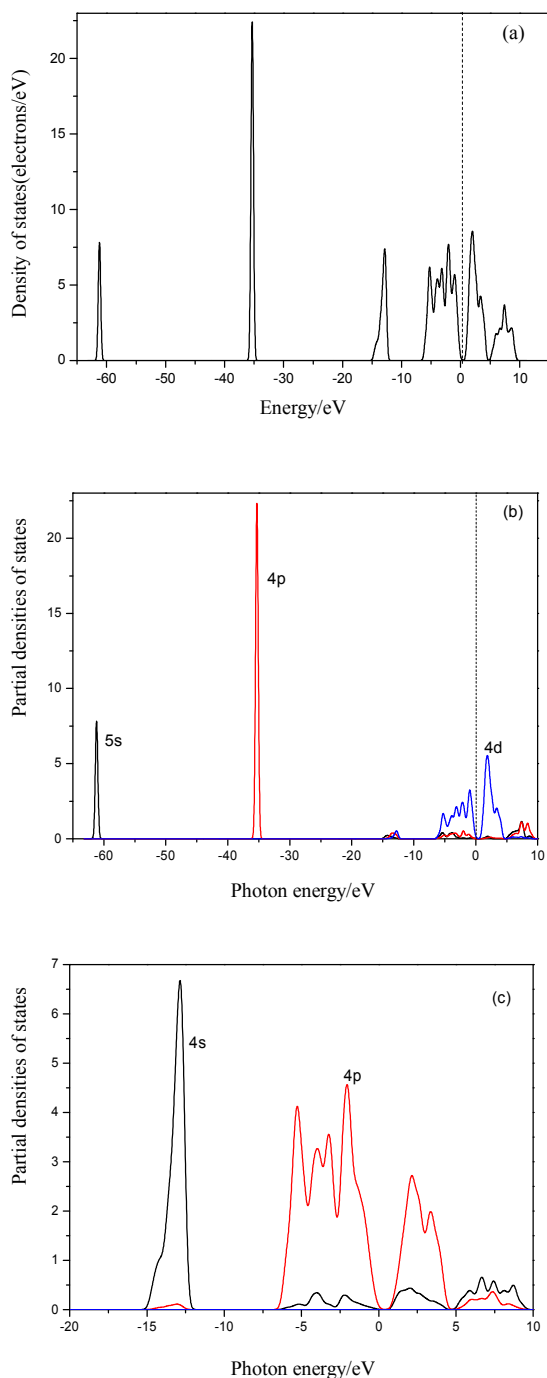


图3 态密度图: (a) 总态密度图; (b) Mo分态密度图;
(c) Se分态密度图

Fig. 3 The state density of MoSe₂: (a) Total density of states; (b) The PDOS of Mo; (c) The PDOS of Se

2.2 MoSe₂ 的光学性质

2.2.1 复介电函数

在计算光学性质的过程中,介电函数是非常重要的一部分。因为光学性质与介电函数的虚部存在一定的关联关系,而介电函数的实部及虚部又有着

因果关系,他们之间可以通过 *KK* 关系相互转化得到。

图4表示 MoSe₂ 入射光子在能量范围 0~20 eV 之间介电函数的实部 R_m 和虚部 I_m 。实部和虚部的极大值分别为 23.46 eV 和 21.28 eV, 其中 2.28 eV 和 18.24 eV 两个能量为实部的曲线与实轴的交点。实部和虚部的极小值分别为 -5.01 eV 和 0 eV, 其中实部在 4.00~18.2 eV 能量范围之间都为负值。介电函数虚部 I_m 反映物质对光的吸收情况,称为介电峰,是由价带和导带之间的电子的相互转变形成的。从图中可看出,很明显存在一个介电峰,从这个介电峰值,可以得出固体的能带结构,即电子结构、光学性质和光谱信息。介电函数虚部 I_m 表示其电子在价带和导带之间转换的相关矩阵元,可联合介电函数得出,再依靠能量级别之间存在的能量差异,可以计算出介电常数虚部 I_m 及其谱线频率,最后由电子的跃迁概率推导出强度。

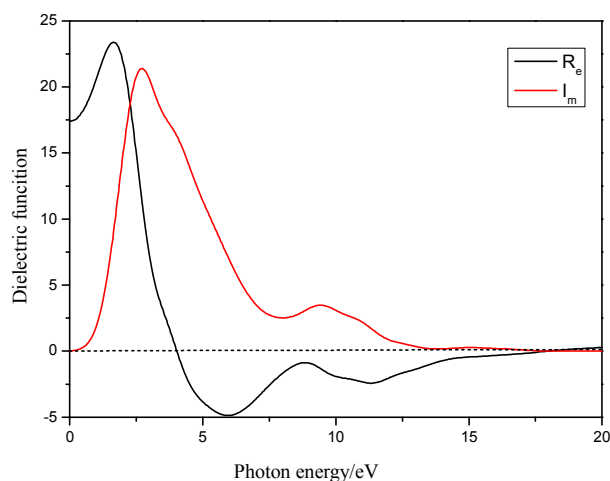


图4 介电函数

Fig.4 The dielectric function of MoSe₂

2.2.2 复折射率

根据介电函数的虚部与其它光学性质存在一定的相互转换关系,通过获得的介电函数的虚部参数,计算该材料的折射率、反射谱、吸收谱、能量损函数等光学性质。MoSe₂ 的折射率绘于图5中,其中 n 和 k 分别为折射率和消光系数。从图中可看出,光电子能量在 0~5 eV 的范围内出现了最大的折射率,当 $E > 5$ eV 时,折射率逐渐变小,最后逐渐减为 0。由计算得到的折射率与介电函数之间的

关系即可获得消光系数 k :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (6)$$

分析可知,介电函数的实部在 4.67~18.19 eV 能量范围为负值,消光系数 k 在 $E=5.01\text{eV}$ 处有一极大值。 k 在低频区域 $E<0.01\text{ eV}$ 和高频区域 $E>18.01\text{ eV}$ 取值都为零, k 曲线的递增区和递减区, n 曲线出现峰值和低谷,它们的位置分别为 4.31 eV 和 8.60 eV。

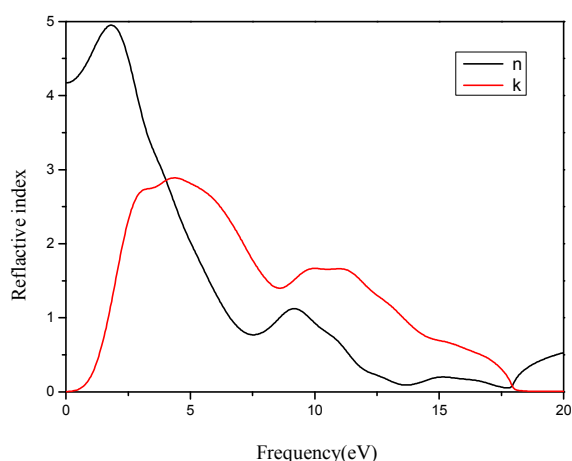


图5. MoSe₂的折射率

Fig. 5 The refractive index of MoSe₂

2.2.3 反射谱

反射谱是反映光子能量变化时反射率的变化趋势,计算结果绘于图6。从图中可看出,反射率出现了三个峰值和两个低谷的变化趋势,分别在 0~6.69 eV 的能量范围内,峰值为 0.57 eV;在 8.8~13.54 eV,出现了最大峰值 0.83 eV;在 15.2~17.73 eV,较低峰值 0.82 eV;在 6.69~8.8 eV,反射率具有 0.32 eV 的低谷,在 13.54~15.2 eV,低谷为 0.58 eV,之后反射率随着光子能量增加迅速减少趋于零。从该图还可看出 MoSe₂ 具有相对高的反射率,这些值大部分都大于 0.5,说明该材料具备较强的反射性质,使处于该区域内的入射光大部分反射回来。通过分析比较同族化合物,发现 MoSe₂ 的最大反射率为 0.83 eV,大于 MoTe₂ (0.82 eV)^[17] 而小于 MoS₂ (0.93 eV)^[18],说明 MoS₂ 晶体反射光子能力最强。

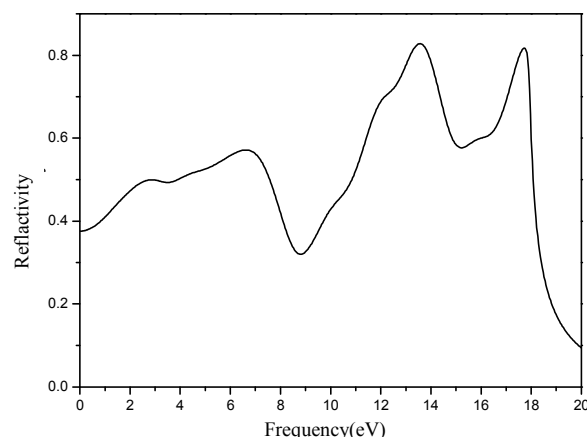


图6 MoSe₂的反射谱

Fig. 6 The reflectivity of MoSe₂

2.2.4 吸收谱

由吸收系数 α 与介电函数虚部之间的关系,即可求得吸收系数绘于图 7:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2 \quad (7)$$

其中 ε_2 为介电函数的虚部, n 表示折射率, c 为真空中的光速, ω 为入射光的频率。从图 7 可看出,吸收峰分别位于 6.15 eV 和 11.30 eV,这是因为 Se 的 4s 态电子跃迁到 Mo 的 4d 态电子和 Mo 的 4s 态电子跃迁到 Se 的 4p 态电子形成的。同时发现吸收光谱在高频区域更大,存在一个最大吸收峰 299269 cm^{-1} ,相比于同族化合物 MoS₂ 的值为 317027 cm^{-1} ^[18], MoTe₂ 的值为 283651 cm^{-1} ^[17],这说明随着主族原子序数越来越大,该类晶体吸收红外光子能力减弱,这与反射率分析结果一致。当光子能量大于 18.36 eV 时, MoSe₂ 的吸收值趋于零,出现了“透明现象”,这意味着当红外光通过 MoSe₂ 晶体时,不会被吸收。

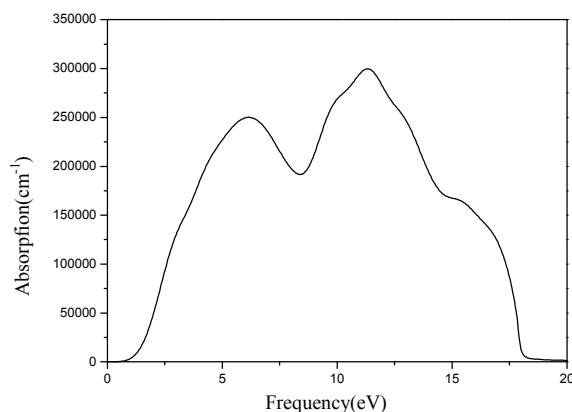


图 7 吸收谱

Fig. 7 The absorption of MoSe₂

2.2.5 能量损失函数

能量损失函数表示光电子射于均匀的电介质表面,部分能量是由于激发了表面声子,或表面原子、分子的振动能级,或等离子体激光或其它各种现象而被消耗的特性,揭示了各状态的粒子持续集体震荡的关系特性。可以根据它与复介电函数的实部和虚部所对应的关系式推出,结果绘于图 8。由图可知,在 $E=17.93$ eV 处,函数的最大值为 74.83 eV,其它能量处近似为 0,说明在 $E=17.93$ eV 处 Mo 的 4s、4d 和 Se 的 4p 电子发生共振,处在原子最活跃的时候;在 $E<13.91$ eV 和 $E>18.73$ eV 的范围内发生的能量损失几乎没有,也就是说在此区域内能量的损失值为 0,即电子之间共振非常微弱,或者说是没有共振现象的产生。

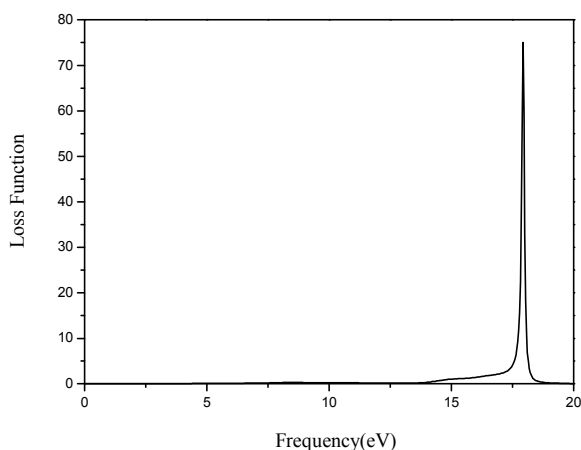


图 8 MoSe₂ 的能量损失函数

Fig. 8 The energy loss function of MoSe₂

2.2.6 光电导率

光电导率的实部包含能带间电子跃迁的信息,峰值表示诸多电子从价带到导带跃迁的贡献之和,根据其复介电函数虚部 ε_2 的关系,即可推出光电导率的实部:

$$\sigma_r(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega) \quad (8)$$

式中 σ_r 表示光电导率的实部, ε_0 为真空介电常数, ε_2 表示介电函数的虚部。计算结果绘于图 9,其中 I_m 和 R_e 分别表示光电导率的虚部和实部。从图 9 可看出,光电导率实部 R_e 曲线分别在 4.0eV 和 9.54eV 位置处出现两个峰值,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;虚

部 σ_i 的峰值位于光电导率实部 σ_r 的递减区域,谷位出现在光电导率实部 σ_r 的递增区域。虚部峰值分别在 6.29eV 和 11.46eV 处,这与介电函数的虚部以及吸收谱的峰值位置都非常相近。

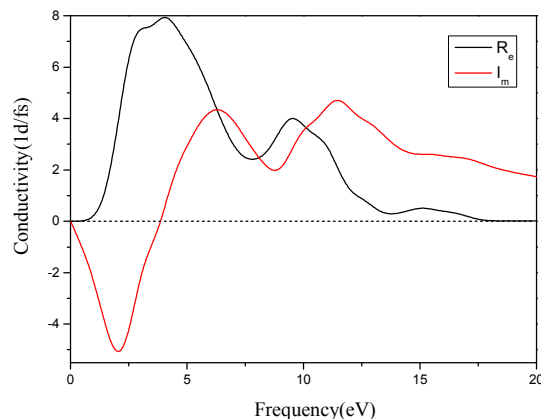


图 9 MoSe₂ 的光电导率

Fig. 9 The conductivity of MoSe₂

3 结论

本文利用第一性原理框架下的超软平面波赝势方法,采用密度泛函理论优化计算和分析了 MoSe₂ 的能带结构、能态密度和光学性质。结果表明 MoSe₂ 材料是具有间接带隙宽为 0.853eV 的半导体材料,价带和导带都是由 Mo 和 Se 的价电子起作用的形成的。分析光学性质表明,介电函数的实部和虚部的峰值都出现在低能区;吸收谱表明该材料对紫外光的吸收作用最大,吸收系数为 $2.99 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,在其它高能和低能区域吸收系数趋于 0,即出现了“透明现象”,且随着主族原子序数越来越大,该类晶体吸收红外光子能力逐渐减弱;在 17.93eV 位置附件能量的损失值最大,即出现了共振现象,其它区域趋于为 0,说明电子之间共振变得非常微弱。这些光学性质为制作微电子和光电子器件方面奠定了基础,尤其在紫外探测器应用方面有着潜在的应用前景,也为进一步研究 MoSe₂ 材料提供理论参考。

参考文献:

- [1] Govinda R B, Rao H S S R, Rao C N R. Decoration of few-layer graphene-like MoS₂ and MoSe₂ 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_2O under ambient conditions: reactivity, spectroscopy and density functional theory calculations[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(6): 3381-3387.
- [3] Li Y, Wang H, Xie L, et al. MoS_2 nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7296-7299.
- [4] Wu C I, Li L J, Chen L J, et al. Monolayer MoS_2 heterojunction solar cells[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 8317-8322.
- [5] Ali M N, Xiong J, Flynn S, et al. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2 [J]. *Nature*, 2014, 514: 205-208.
- [6] Brown B E. The crystal structures of WTe_2 and high-temperature MoTe_2 [J]. *Acta Crystallogr*, 1966, 20: 268-274.
- [7] Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5): 1934-1946.
- [8] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, et al. Type-II weyl semimetals[J]. *Nature*, 2015, 527: 495-498.
- [9] Chang K, Chen W X. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS_2 /graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 4720-4728.
- [10] Bang G S, Nam K W, Kim J Y, et al. Effective liquid-phase exfoliation and sodium ion battery application of MoS_2 nanosheets[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6: 7084-7089.
- [11] David L, Bhandavat R, Singh G. MoS_2 /graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 1759-1770.
- [12] Shanmugan M, Durcan C A, Yu B. Layered semiconductor molybdenum disulfide nanomembrane based schottky-barrier solar cells[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 7399.
- [13] Gu X, Cui W, Li H, et al. A solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS_2 nanosheets for efficient organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3: 1262-1268.
- [14] Pu J, Yomogida Y, Liu K K, et al. Highly flexible MoS_2 thin-film transistors with ion gel dielectrics[J]. *Nano Letters*, 2012, 12: 4013-4017.
- [15] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2版, 2002: 76-94.
- [16] 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.
- [17] 范哲梅, 蒋立鹏, 伍冬兰. 第一性原理研究 MoS_2 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.
- [18] 马睿华, 刘珊珊, 辛霞, 等. MoTe_2 的电子结构及光学性质的理论研究[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2020, 41(1): 10-15.