

# MoS<sub>2</sub> 电子结构、振动和介电性质的第一性原理计算

陈继超, 刘正堂, 冯丽萍, 谭婷婷

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的第一性原理, 研究了 MoS<sub>2</sub> 电子结构、振动和介电性质, 得到了 MoS<sub>2</sub> 能带结构、态密度、介电谱和红外反射谱。研究表明, MoS<sub>2</sub> 为间接带隙半导体。介电张量在垂直和平行于 *c* 轴方向表现出强烈的各向异性。电子屏蔽作用对介电常数贡献较强, 晶格振动对介电常数贡献较弱。在 300~500 cm<sup>-1</sup> 波段, 由于红外光学模的存在, 材料与电磁波存在较强的相互作用, 透波性能较差。

**关键词:** MoS<sub>2</sub>; 第一性原理; 电子结构; 振动; 介电常数

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0118-04

近年来, 二维纳米材料在微电子领域的应用引起了科学家的普遍关注。瑞士洛桑联邦理工学院 (EPFL) 纳米电子学与结构 (LANES) 实验室称<sup>[1]</sup>, 用一种名为辉钼 (MoS<sub>2</sub>) 单分子层材料制造出的晶体管, 具有载流子迁移率高, 电流开关比大, 能量耗散低的特点。相比于传统二维材料石墨烯, MoS<sub>2</sub> 无论单层、多层还是体相, 都具有天然的带隙, 为其在微电子领域的应用奠定了基础。文献[2]指出, MoS<sub>2</sub> 比石墨烯更有望替代 Si, 成为下一代微电子器件的核心材料。

由于振动和声子性质的研究在导热率、热容以及电子输运方面有着极其重要的作用, 因此 MoS<sub>2</sub> 振动和声子性质引起了研究者的广泛兴趣。实验上, Wieting 和 Verble<sup>[3]</sup>通过红外和拉曼试验, 对 MoS<sub>2</sub> 晶格振动进行了研究, 并对其光学模进行了标定, 但由于试验条件的限制, 低频段的拉曼模未观测到。Verble 和 Wieting<sup>[4]</sup>同时对 MoS<sub>2</sub> 以及其他层状材料晶格振动模频率简并进行了研究, 指出弱的层间相互作用导致了本该相互独立的红外和拉曼模发生了简并现象, 并且预测这种弱的相互作用还会导致光学模和哑模频率简并。Lee 等人<sup>[5]</sup>对单层和少数层 MoS<sub>2</sub> 薄膜进行了拉曼光谱的测量, 发现 2 个拉曼模  $E_{2g}^1$  和  $A_{1g}$  振动频率对 MoS<sub>2</sub> 薄膜厚度很敏感, 对这 2 种拉曼模频率的测量可以得到 MoS<sub>2</sub> 厚度以及与厚度有关的一些物理性质。理论计算上, Ataca 等人<sup>[6]</sup>通过第一性原理计算, 比较了维度对 MoS<sub>2</sub> 晶格振动的影响, 指出从 3D 向 2D 转变过程中, 初始晶格常数对拉曼活性模频率改变有较大影响。到目前为止, 理论计算中关于 MoS<sub>2</sub>

红外光学模频率分裂, 以及各光学模对晶格介电常数贡献的相关研究还很少。关于哑模频率的值也少有报道。因此, 本文将从材料的微观结构出发, 在晶格振动学与第一性原理的理论框架基础上, 分析 MoS<sub>2</sub> 电子结构并建立材料微观结构与介电谱和红外反射谱之间的定量关系, 为 MoS<sub>2</sub> 的实际应用奠定良好的理论基础。

## 1 计算方法

本研究采用 Materials studio 中的 CASTEP 模块<sup>[7]</sup>进行计算。使用第一性原理正则守恒 (Norm-conserving) 赝势<sup>[8]</sup>。电子-电子相互交换和相关势由局域密度近似 (LDA)<sup>[9]</sup>进行校正。平面波截断能为 500 eV。K 点取样选用 9×9×2 的 Monkhorst-pack<sup>[10]</sup>网格。在用正则赝势描述价电子与芯态关系时, S 原子的结构为 [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>, 价电子取 3s<sup>2</sup> 和 3p<sup>4</sup>; Mo 原子的结构为 [Kr] 4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup>, 价电子取 4p<sup>6</sup>, 4d<sup>5</sup> 和 5s<sup>1</sup>。自洽场运算中, 自洽精度设为每个原子能量收敛至 5.0×10<sup>-6</sup> eV, 作用在每个原子上的力不超过 0.1 eV/nm, 内应力不大于 0.02 GPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

MoS<sub>2</sub> 具有过渡族金属硫族化合物典型的层状结构。每一层都是三明治式的结构, 即 Mo 原子在中间, 上下分别由共价键连接着 S 原子。三明治结构的层依靠范德华力相互堆叠形成体材料的晶体结构。这种晶体结构类似于石墨, 因此 MoS<sub>2</sub> 在摩擦润滑领域也有

收稿日期: 2014-01-27

基金项目: 凝固技术国家重点实验室研究基金 (58-TZ-2011); 陕西省自然科学基金 (2012 JM 6012); 西北工业大学基础研究基金 (JC 20110245)

作者简介: 陈继超, 男, 1988 年生, 硕士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88488013, E-mail: chenjichao2007@163.com

广泛的应用<sup>[11,12]</sup>。MoS<sub>2</sub> 空间群为 P6<sub>3</sub>/mmc。单位晶胞中有 6 个原子，其中 4 个 S 原子占据 4f 位置 (1/3, 2/3, u)，2 个 Mo 原子占据 2c 位置 (1/3, 2/3, 1/4)。其晶体结构如图 1 所示。

对 MoS<sub>2</sub> 原子坐标和晶格参数进行优化，以得到晶体的稳定结构。计算得到的结果列于表 1，并与实验值进行了对比。理论计算值与实验值相互吻合，证明计算结果是可信的。

### 2.2 能带结构和态密度

MoS<sub>2</sub> 沿布里渊区高对称点方向的能带结构计算结果如图 2 所示。价带顶为能量零点。从图中可以看出，MoS<sub>2</sub> 属于间接带隙半导体，价带顶位于布里渊区 G 点，导带底位于 G 点和 K 点之间。带隙值为 0.73 eV，接近于理论计算值 0.8 eV<sup>[15]</sup>，但比实验值 1.2 eV<sup>[16]</sup> 小。这是由于计算方法本身在求解 Kohn-Sham 方程时没有考虑体系的激发态，使得价带及其以上的能级位置偏低，而价带及以下能级与实验一致，但是这并不影响计算结果对能带结构和电子结构的分析<sup>[17]</sup>。

图 3 给出了 MoS<sub>2</sub> 的总态密度和分态密度图。从总态密度图中可以看出，下价带的宽度大约为 3.97 eV，峰的位置在 -12.75 eV 处；上价带的宽度大约为 7.38 eV，峰的位置分别在 -5.81, -3.73, -2.45 和 -1.43 eV 处。结合分态密度图可以得出，下价带主要由 S 的 3s 态构成，并杂化了 Mo 的 4d 和 5s 态；上价带主要由 Mo 的 4d 态和 S 的 3p 态杂化构成，另外，S 的 3s 态和 Mo 的 4p 态、5s 态也对上价带有少量贡献。导带主要由 Mo 的 4d 态构成，并杂化了 S 的 3p 态。

### 2.3 振动和介电性质

MoS<sub>2</sub> 一个原胞中包含 6 个原子，18 个简正模。将声子模按点群的不可约表示进行约化，得到  $\Gamma$  点振动模式分类为：

$$\Gamma_{\text{光}} = A_{2u}(IR) \oplus E_{1u}(IR) \oplus A_{1g}(R) \oplus E_{1g}(R) \oplus 2E_{2g}(R) \oplus 2B_{2g}(S) \oplus B_{1u}(S) \oplus E_{2u}(S)$$

$$\Gamma_{\text{声}} = E_{1u} \oplus A_{2u}$$

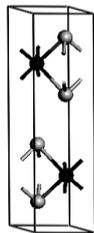


图 1 MoS<sub>2</sub> 结构示意图 (黑球为 Mo 原子，灰球为 S 原子)  
Fig.1 Structure of MoS<sub>2</sub> (The black and gray spheres represent Mo and S atoms, respectively)

表 1 优化后 MoS<sub>2</sub> 的结构参数

Table 1 Optimized geometry of MoS<sub>2</sub>

Parameter	This work	Expt. <sup>[13]</sup>	Expt. <sup>[14]</sup>
a/nm	0.316 709	0.316 021	0.316 25
c/nm	1.208 070	1.229 4	1.230 22
u	0.619 297	0.621	0.621 5

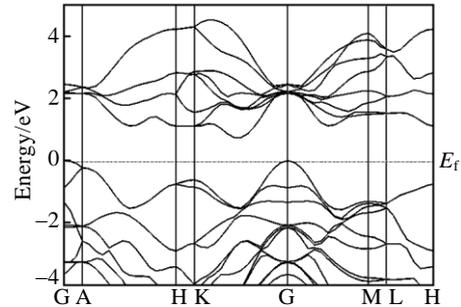


图 2 MoS<sub>2</sub> 能带结构示意图

Fig.2 Band structure of MoS<sub>2</sub>

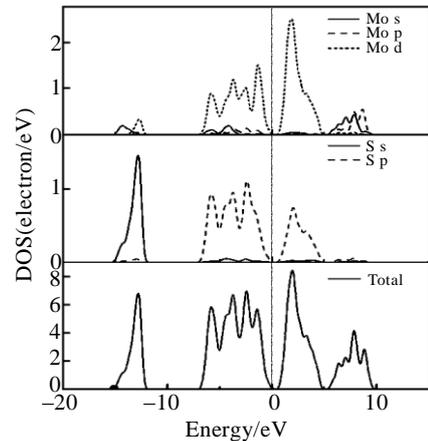


图 3 MoS<sub>2</sub> 总态密度和分态密度图

Fig.3 Total and partial density of states of MoS<sub>2</sub>

其中，IR 表示红外活性模，R 表示拉曼活性模，S 表示哑模。E<sub>1u</sub>, E<sub>2u</sub>, E<sub>1g</sub>, E<sub>2g</sub> 表示双重简并模，A<sub>1g</sub>, A<sub>2u</sub>, B<sub>1u</sub>, B<sub>2g</sub> 表示单重简并模。MoS<sub>2</sub> 有 2 个红外活性模，4 个拉曼活性模。并且由于反演对称性的关系，红外活性模和拉曼活性模彼此独立。

表 2 中列出了本文计算所得光学模频率，并与其他文献数据进行了对比。与实验值<sup>[3]</sup>相比，本文计算所得光学模频率的平均偏差为 3.2 cm<sup>-1</sup>，平均相对偏差为 0.77%。理论计算值与实验值符合得非常好。由于测量范围有限，文献[3,4]未能对低频率拉曼活性模 E<sub>2g</sub> 进行标定，本文计算得出 E<sub>2g</sub> 频率为 36 cm<sup>-1</sup>，与实验值<sup>[15]</sup>相吻合。

由于 MoS<sub>2</sub> 具有反演对称性，因此其拉曼活性模与红外活性模应该相互独立。但研究发现，拉曼活性模 E<sub>2g</sub> 与红外活性模 E<sub>1u</sub> 频率简并。文献[3,4]指出弱的

层间相互作用力导致了这种简并，并且预测弱的层间相互作用力还会导致哑模  $E_{2u}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$  与光学活性模  $E_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $A_{2u}$  频率简并。本文计算结果很好地证明了这个观点。

由于  $\text{MoS}_2$  晶体结构属于六方晶系，因而其介电张量为对角矩阵，存在 2 个独立分量，记为  $\epsilon_{\parallel}$  和  $\epsilon_{\perp}$ ，前者表示平行于  $c$  轴的分量，后者表示垂直于  $c$  轴的分量。经密度泛函微扰理论计算得到光频介电张量分量  $\epsilon_p^{\infty} = 7.62$ ,  $\epsilon_{\perp}^{\infty} = 15.46$ 。文献[3]报道  $\epsilon_p^{\infty} = 6.2 \pm 0.1$ ,  $\epsilon_{\perp}^{\infty} = 15.2 \pm 0.2$ 。本文得到的理论计算值要略大于实验值，这主要是由于带隙值的低估导致<sup>[19]</sup>。零频介电张量表达式如下：

$$\epsilon_{aa}^0 = \epsilon_{aa}^{\infty} + \epsilon_{aa}^{\infty} \sum_m \frac{w_{\text{LO},m}^2 - w_{\text{TO},m}^2}{w_{\text{TO},m}^2} \quad (1)$$

其中， $m$  为沿  $a$  方向振动的红外光学模（极性光学模）， $\epsilon_{aa}^0$  为零频介电张量的分量， $\epsilon_{aa}^{\infty}$  为光频介电张量的分量， $w_{\text{LO},m}$ 、 $w_{\text{TO},m}$  分别为红外光学模  $m$  的纵向频率和横向频率。从式(1)可以看出，零频介电张量由两部分贡献组成，一部分来自光频介电张量，一部分来自红外光学模。式(1)右侧第 2 项各项之和代表了晶格振动对零频介电张量的贡献。表 3 列出了  $\text{MoS}_2$  红外光学模纵向频率/横向频率分裂（LO/TO splittings）情况以及各红外光学模对晶格介电张量的贡献。 $E_{1u}$  模在晶体  $xy$  平面内振动， $A_{2u}$  模则沿着晶体的  $z$  轴振动。通过式(1)计算得到零频介电张量  $\epsilon_{\perp}^0 = 15.78$ ,  $\epsilon_p^0 = 7.72$ 。前者是后者的 2.04 倍，介电张量具有强烈的各向异性。相对于电子的屏蔽作用，晶格振动对介电常数贡献较弱。

表 2  $\text{MoS}_2$  布里渊区中心点光学模频率( $\text{cm}^{-1}$ ) (括号内的频率为预测值)

Mode	This work	Expt. <sup>[4]</sup>	Expt. <sup>[3]</sup>	Expt. <sup>[18]</sup>
<b>Raman</b>				
$E_{2g}$	36			32
$E_{1g}$	285	$519 \pm 1$	287	286
$E_{2g}$	382	$383 \pm 1$	383	383
$A_{1g}$	406	$409 \pm 1$	409	408
<b>Infrared</b>				
$E_{1u}$	383	$384 \pm 1$	384	
$A_{2u}$	461	$466 \pm 1$	470	
<b>Silent</b>				
$B_{2g}$	58			
$E_{2u}$	283	(519)	(287)	
$B_{1u}$	402	(409)	(409)	

$B_{2g}$  465 (466) (470)  
根据介电响应函数表达式<sup>[20]</sup>：

$$\epsilon_{aa}(w) = \epsilon_{aa}^{\infty} + \epsilon_{aa}^{\infty} \sum_m \frac{w_{\text{LO},m}^2 - w_{\text{TO},m}^2}{w_{\text{LO},m}^2 - w^2 + i\gamma w} \quad (2)$$

得到了  $\text{MoS}_2$  的介电图谱，如图 4 所示。式 (2) 中  $w$  表示外界电磁场频率， $\gamma$  表示阻尼系数，它是一个经验参数，一般取  $w_{\text{TO},m}$  的 1%~5%<sup>[21]</sup>，本文中取 3%。

红外反射光谱和介电响应函数的关系可以通过式 (3) 建立起来：

$$R_{aa}(w) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{aa}(w)} - 1}{\sqrt{\epsilon_{aa}(w)} + 1} \right| \quad (3)$$

得到了  $\text{MoS}_2$  的红外反射光谱，如图 5 所示。从图 4, 5 看出，在 300~500  $\text{cm}^{-1}$  波段，材料与电磁波存在较强的相互作用，透波性能较差，而在低于 300  $\text{cm}^{-1}$  和高于 500  $\text{cm}^{-1}$  的波段，不存在红外光学模，电磁波照射材料时存在较小的反射和损耗，材料具有较好的透波性能。

表 3  $\text{MoS}_2$  红外活性模 LO/TO 分裂以及各红外光学模对晶格介电张量的贡献 ( $\epsilon_{\perp}^{\text{lat}}$  和  $\epsilon_p^{\text{lat}}$  分别表示垂直和平行于  $c$  轴的晶格介电张量分量)

Table 3 LO/TO splittings and contribution to the component of lattice dielectric tensor for each IR-active mode (The component of lattice dielectric tensor perpendicular and parallel to the  $c$  axis is denoted  $\epsilon_{\perp}^{\text{lat}}$  and  $\epsilon_p^{\text{lat}}$  respectively)

Mode	$w_{\text{TO}}/\text{cm}^{-1}$	$w_{\text{LO}}/\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\perp}^{\text{lat}}$	$\epsilon_p^{\text{lat}}$
$E_{1u}$	383	387	0.32	0
$A_{2u}$	461	464	0	0.10

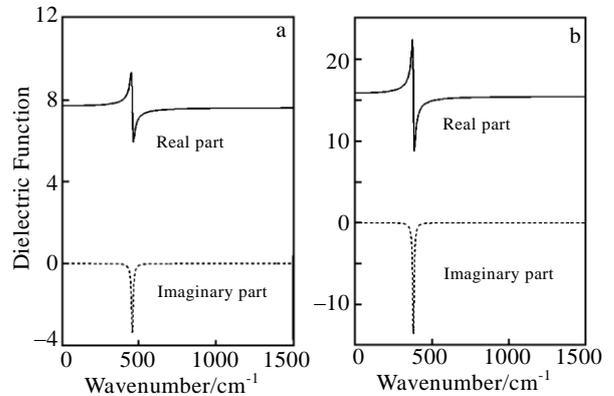
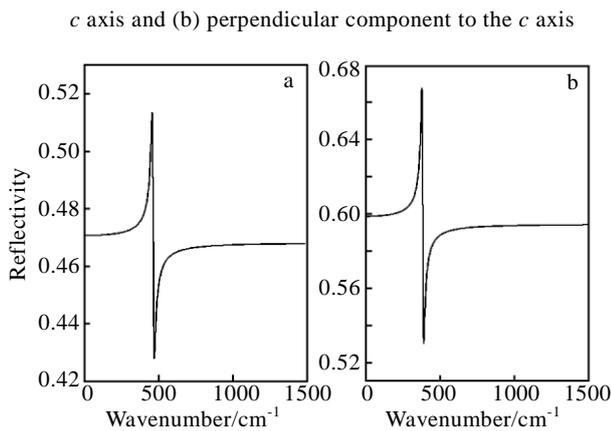


图 4  $\text{MoS}_2$  介电谱

Fig.4 Dielectric function for  $\text{MoS}_2$ : (a) parallel component to the

图 5 MoS<sub>2</sub> 红外反射光谱Fig.5 Infrared reflectivity for MoS<sub>2</sub>: (a) parallel component to the *c* axis and (b) perpendicular component to the *c* axis

### 3 结 论

1) MoS<sub>2</sub> 为间接带隙半导体。哑模  $E_{2u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$  与光学活性模  $E_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $A_{2u}$  频率简并, 拉曼活性模  $E_{2g}$  与红外活性模  $E_{1u}$  频率简并。

2) 介电张量在垂直和平行于 *c* 轴方向表现出强烈的各向异性。

3) 相对于电子的屏蔽作用, 晶格振动对介电常数贡献较弱。

4) 由于红外光学模的存在, 在 300~500 cm<sup>-1</sup> 波段, 材料与电磁波存在较强的相互作用, 透波性能较差。

#### 参考文献 References

- [1] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J *et al.* *Nat Nanotechnol*[J], 2011, 6(3): 147
- [2] Lai Zhanping(赖占平). *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2013, 62(5): 56 801
- [3] Wieting T J, Verble J L. *Phys Rev B*[J], 1971, 3(12): 4286
- [4] Verble J L, Wieting T J. *Phys Rev Lett*[J], 1970, 25(6): 362

- [5] Lee C, Yan H, Brus L E *et al.* *Acs Nano*[J], 2010, 4(5): 2695
- [6] Ataca C, Topsakal M, Akturk E *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2011, 115(3): 16 354
- [7] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al.* *J Phys-Condens Mat*[J], 2002, 14(11): 2717
- [8] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. *Phys Rev Lett*[J], 1979, 43(20): 1494
- [9] Ceperley D M, Alder B J. *Phys Rev Lett*[J], 1980, 45(7): 566
- [10] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [11] Li Xibin(李溪滨), Liu Rutie(刘如铁), Gong Xuebing(龚雪冰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(10): 783
- [12] Zheng Ji(郑 冀), Zheng Zhiqiang(郑志强), Yue Jianmin(岳建民). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 604
- [13] Bronsema K D, De Boer J L, Jellinek F. *Z Anorg Allg Chem*[J], 1986, 540(9-10): 15
- [14] Py M A, Haering R R. *Can J Phys*[J], 1983, 61(1): 76
- [15] Li Wei, Chen Junfang, He Qinyu *et al.* *Physica B*[J], 2010, 405(10): 2498
- [16] Roxlo C B, Chianelli R R, Deckman H W *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*[J], 1987, 5(4): 555
- [17] Stampfl C, Van de Walle C G. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(8): 5521
- [18] Chen J M, Wang C S. *Solid State Commun*[J], 1974, 14(9): 857
- [19] Ghosez P, Michenaud J P, Gonze X. *Phys Rev B*[J], 1998, 58(10): 6224
- [20] Železný V, Cockayne E, Petzelt J *et al.* *Phys Rev B*[J], 2002, 66(22): 223 403
- [21] Lee K W, Pickett W E. *Phys Rev B*[J], 2003, 68(8): 85 308

## First-Principles Study of Electronic Structure, Vibrational and Dielectric Properties of MoS<sub>2</sub>

Chen Jichao, Liu Zhengtang, Feng Liping, Tan Tingting

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The electronic structure, vibrational and dielectric properties of MoS<sub>2</sub> were studied by first-principles based on density functional theory (DFT). The band structure, density of states, the dielectric function spectrum and the infrared reflectivity spectrum were presented. The results indicate that MoS<sub>2</sub> is a semiconductor with indirect band gap. The dielectric tensors are highly anisotropic. It is found that lattice vibration makes less contribution to the dielectric constant than that of electronic screening. Due to the existence of Infrared active modes over the range of 300~500 cm<sup>-1</sup>, there is a strong interaction between the material and electromagnetic wave, impairing the wave-transparent properties of MoS<sub>2</sub>.

**Key words:** MoS<sub>2</sub>; first-principles; electronic structure; vibration; dielectric constant

---

Corresponding author: Chen Jichao, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88488013, E-mail: chenjichao2007@163.com