

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2020.06.011

MoS₂ 中带点缺陷性能的理论研究

肖 金, 陈敏敏, 张 丹, 崔丽玲, 何 军

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 采用一个严谨的、透明的、与体系维度无关的带电缺陷计算理论 TRSM 模型, 系统研究了 MoS₂ 中点缺陷的形成能。研究表明, 单层 MoS₂ 的所有 n 型或 p 型固有缺陷电离能级都很深, 并且 S 空位 (V_S) 缺陷也不是实验观察到的 n 型导电性的起源。相反, H 原子吸附在 MoS₂ 中具有非常低的离化能, 可能是 MoS₂ 具有 n 型导电性的原因。

关键词: 二硫化钼; 带电缺陷; 形成能; 第一性原理; TRSM

中图分类号: O474

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2020)06-0076-10

引文格式: 肖 金, 陈敏敏, 张 丹, 等. MoS₂ 中带点缺陷性能的理论研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2020, 34(6): 76-85.

A Theoretical Research on the Properties of Charged Point Defects in MoS₂

XIAO Jin, CHEN Minmin, ZHANG Dan, CUI Liling, HE Jun

(College of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: A systematic research has been conducted on the formation energy of point defects in MoS₂ by using a rigorous, transparent and dimensionally independent charged defect calculation theory TRSM model. The results show that the ionization levels of all n-type or p-type intrinsic defects in single-layer MoS₂ are very deep, with the S-vacancy (V_S) defect not the origin of n-type conductivity observed experimentally. On the contrary, the H atom adsorbed in MoS₂ has very low ionization energy, which may account for the n-type conductivity of MoS₂.

Keywords: MoS₂; charged defect; formation energy; first principle; transplant real state method

1 研究背景

二维 (2D) 半导体材料因具有独特的物理化学性质, 是未来电子学和光电子学材料的有力候选者^[1-8]。但是, 通过杂质或缺陷的引入使材料在工作温度下产生足够多的自由载流子是半导体器件材料的重要先决条件之一。因此, 二维半导体材料能否作

为电子和光电器件材料的关键取决于其掺杂性能^[1-4], 这就要求从根本上了解其掺杂和缺陷的性质。

可掺杂性 (为了在工作温度下显著产生超过一定浓度的载流子而引入的缺陷或杂质) 是半导体材料在电子器件和光电器件中应用的关键。在物理学上, 用缺陷离化能 (ionized energy, IE) 表示材料的掺杂性能特征。离化能是一个缺陷或者杂质释放电子或者

收稿日期: 2020-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11704114), 湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ3110, 2019JJ60067), 湖南省教育厅基金资助项目 (17C0462, 18C0500, 19B159)

作者简介: 肖 金 (1984-), 男, 湖南娄底人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事半导体缺陷物理和低维材料电子输运性质方面的教学与研究, E-mail: xiaojin@csu.edu.cn

通信作者: 何 军 (1984-), 男, 湖南益阳人, 湖南工业大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事纳米与分子电子学方面的教学与研究, E-mail: hejun@hut.edu.cn

产生空穴所需要的能量。带电缺陷的离化能可以通过分析材料的吸收谱、温度依赖的电导率等实验数据获得^[9-10],也可以直接通过理论计算获得。即通过构建超原胞,在周期性边界条件下基于密度泛函理论计算,可以获得杂质的离化能。在过去的20多年里,第一性原理计算已经被广泛地应用于掺杂体系中杂质离化能的预测。

传统方法中常采用凝胶模型(jellium model, JM)计算带电缺陷体系。在JM里,一个超原胞里包含一个带电的缺陷。通过减少(增加)体系的电子数目来模拟这个缺陷释放(捕获)电子。为了保证计算体系的电中性,即核电数目与电子数目相等,以及消除由于周期性边界条件引起的静电势能,在计算过程中加入了一个均匀的背景电荷^[11]。基于这种计算方法上的一些基本理论概念还有一些争议^[12],主要有以下两个方面。

1) 电离电子(空穴)所处的状态不真实。在JM中,可以将自由载流子产生的物理过程看成是缺陷上的电子电离后位于一个均匀的平面波状的虚拟态上(或者是一个均匀的平面波状的虚拟态上的电子被缺陷捕获),这个态称之为jellium态。jellium态的能量为统计平均的能量 E_f ,其计算原理如图1a所示。从宏观统计的角度看,可以将 E_f 看成是电子占据导带(价带中空穴)的平均能量。电子占据导带(价带中空穴)的分布是满足狄拉克费米分布的,其分布函数为 $f(E)=1/\left[1+e^{(E-E_f)/K_B T}\right]$,式中, E 为电子的能量,

K_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。这个非局域的jellium态电荷能够很好地近似于无缺陷体系(host)下的带边的态(最高占据态和最低未占据态),尤其是能带带边有s电子或p电子构成的传统半导体体系^[13-15]。因此,JM模型具有一定的合理性,尤其是一些与缺陷离化能相关的宏观统计量,比如载流子的浓度、电导率等。然而,在微观视角下,一个从缺陷态激发后的电子或空穴应该处在一个真实的态上,而不是一个虚拟的态上。

2) 人为引入了长程库伦相互作用使得计算结果发散,尤其是在低维度体系中。传统的JM模型在处理低维度体系时,还存在一个巨大的挑战。在第一性原理计算的过程中,通常采用在周期性边界条件下加入真空层的方式来模拟低维体系。这使得在使用JM模型处理带电缺陷体系时,对电荷中心的屏蔽效应减弱,尤其是在含有真空层的方向上。在周期性边界条件下,带电缺陷与其镜像之间存在长程的库伦相互作用^[11-12, 16],这使得用JM模型计算得到的带电缺陷形

成能是一个发散的结果(形成能与真空层的厚度成正比例变化)。更重要的是,在三维半导体材料中,均匀的Jellium电荷分布,能够非常好地近似替代能带边缘的态,但是在低维材料中却存在严重的错误。在三维材料中,材料本身是填充整个三维空间的。而对于低维材料的计算,因周期性边界条件在计算体系中人为引入了真空层,导致使用均匀的jellium电荷分布时就无法避免地把电荷填充到真空当中,如图1a所示。而真实的host带边的态只会分布在低维材料内,不会处于人为加入的真空层中。

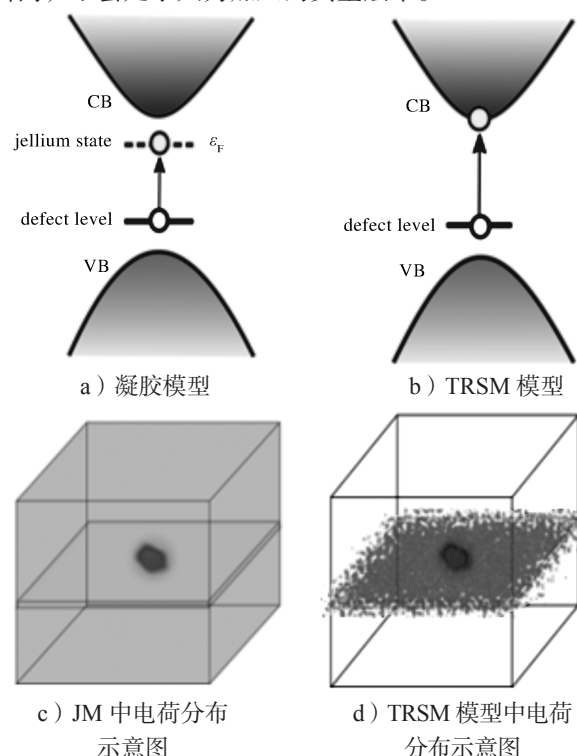


图1 带电缺陷计算原理图

Fig. 1 Schematic diagram of charged defect calculation

过去的数年中,研究者们提出了各种修正的方案来努力克服这一问题。这些方案包括人为地把背景电荷局域到固定区域^[17-21],或者加入一些后处理进行修正^[22-31]。例如N. A. Richter等^[17]通过赝原子掺杂^[20]的方式模拟了MgO表面O原子空位缺陷的电离情况。赝原子掺杂,是通过修改计算超胞里Mg原子的核电子数目来实现背景电荷的。基于JM模型,H. P. Komsa等^[32]提出了加入静电势能修正项来研究带电表面和界面,进而推广到二维体系^[33]。这额外的静电势能来源于两部分^[22]:一部分是带电缺陷与其镜像之间的势能;另一部分是带电缺陷与所加入的背景电荷之间的势能。聚焦于如何精确计算这额外的静电势能^[24-27, 33]或者加入后处理手段来修正离化能^[28, 34],人们提出了一些应用于低维体系的缺陷计算方案。然而这些修正方法对于自由载流子的状态描

述在物理上仍然不够严谨。最近 Xiao J. 等^[35]提出了一个严格的、透明的、统一的带电缺陷计算方法——TRSM (transplant real state method) 模型。在 TRSM 模型中, host 的带边态(导带底和价带顶)直接被移植到所要计算的缺陷体系中, 并且电离的载流子放到了被移植进来的 host 的态上。这样就成功模拟了真实情况下缺陷上载流子电离的过程, 如图 1b 所示。这种方法保证了计算体系的电中性, 因此不需要加入补偿性的背景电荷。对于块体体系, 计算所得到的结果几乎与 JM 模型计算的结果重合。对于低维体系, 这种方法自然地屏蔽了缺陷上的电荷, 从而避免了因长程库伦相互作用带来的计算偏差。更重要的是, 整个计算过程透明而简单。TRSM 方法可以被应用于带电缺陷所有维度的系统中, 例如块体材料、2D 材料、量子点、纳米线、表面和界面等。

以 MoS₂ 为代表的、层状的二硫化过渡金属元素化合物, 在实验上已经被成功制备^[36-37], 由于这类材料具有独特的物理性质, 使得它们极有可能在未来被应用于电子器件、光电材料等领域中^[2, 36-37]。且近 10 a 来, MoS₂ 一直是二维半导体材料领域研究的热点之一^[38-46]。单层 MoS₂ 是直接带隙的半导体, 其能隙大小约为 1.9 eV^[38, 43]。在实验测量中发现, 由单层 MoS₂ 构成的晶体管, 其电子在室温下的迁移率至少有 200 cm²V⁻¹s⁻¹, 室温下的电流开关比达 1 × 10⁸^[36]。在单层 MoS₂ 中, 存在两种不同的子格: Mo 原子和两个 S 原子。由于结构上空间反演对称的破缺, 在布里渊区的高对称点——K 点, 会出现因自旋轨道耦合效应而引起的能带劈裂。理论研究和实验研究都发现, 价带在 K 点的自旋轨道耦合引起的自旋劈裂能隙超过了 100 meV (理论计算数值约为 150 meV^[42, 44], 实验中测得的数值约为 160 meV^[45-46])。利用这个性质, 在单层 MoS₂ 中, 可以使用极化光致发光技术以实现谷电子的极化^[45-46]。

MoS₂ 作为新型的半导体电子器件材料, 如何调控其载流子特性是研究者们关注的核心问题。本文拟基于 TRSM 模型, 研究 MoS₂ 材料中本征点缺陷的形成能。计算结果表明, 对于空位缺陷(S 空位、Mo 空位)、替代缺陷(Mo 替代 S 和 S 替代 Mo), 以及本征原子吸附(S、Mo 原子吸附)都不能有效地产生载流子。但是 H 原子的吸附能够提供电子载流子, 这可能是实验中测得 MoS₂ 材料成 n 型半导体的原因。

2 理论方法

2.1 第一性原理计算的方法与参数

本文计算采用的程序包为 QE (quantum-espresso

package)^[47-48], 交换关联势采用的是 GGA-PBE (generalized gradient approximation—J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof)^[49]。整个计算中只选取了 Γ 点来代表整个布里渊区。对于价电子采用的是模守恒赝势^[50-51]。平面波基组的动能截断能设定为 1.417×10^{-16} J。在该截断能设定下, 体系的能量和带隙大小达到了收敛值。计算时, 能量的收敛标准为 2.180×10^{-30} J。原子结构都通过了充分的弛豫, 收敛标准为每个原子上的残余力小于 4.119×10^{-18} J/m。本文计算得到的 MoS₂ 体系的能隙大小如表 1 所示。分析表 1 中的数据可以得知, 本文采用的计算参数得到的 MoS₂ 体系能隙与文献报道中理论计算的数值基本一致^[38, 41-43]。由于 GGA 交换关联势会低估能隙大小, 所以理论计算的数值要比实验数值略低一些。

表 1 单层、双层和块体 MoS₂ 的能隙大小

Table 1 Energy band gap of monolayer, bilayer and bulk MoS₂

类 别	单层	双层	块体
理论计算结果	1.65 ^a	1.25 ^a	0.78 ^b
实验结果	1.78 ^b , 1.80 ^c	1.53 ^d	1.29 ^b
本文计算结果	1.68	1.29	0.90

注: ^a—Ref 42; ^b—Ref 43; ^c—Ref 38; ^d—Ref 41。

2.2 带电缺陷计算理论和计算方法

2.2.1 TRSM 模型介绍

在真实情况中, 无论是块体还是低维体系中缺陷中的载流子电离过程都是一样的, 那就是缺陷态的载流子被激发到没有受到缺陷扰动的能带边缘态。故所要研究或者构建的应该是一个无限大的超原胞。基于这一事实的启发, 课题组提出把 host (即不含缺陷的完整体系) 的带边态, 如导带底或价带顶, 移植到所计算的缺陷体系中, 同时保证载流子占据这个被移植进来的态。这样就实现了真实的缺陷电离过程, 即载流子被激发到 host 中的带边。这个过程的示意图如图 1b 所示。该带电缺陷的方法称为 TRSM 模型。在 TRSM 模型中, 带电缺陷和被激发的载流子都处于同一个超胞中, 因而整个计算超胞是电中性的。因为移植进来的是材料本身的一个真实的态, 它只会分布在材料本身上, 所以在真空区域中不会分布电荷。这样将大大增加对带电缺陷的电荷屏蔽效应, 从而消除在低维体系中能量发散的问题。同时, 该模型也克服了将密度泛函理论计算方法应用在带电缺陷体系中存在的困难^[12]。

2.2.2 TRSM 模型计算的实现

接下来介绍如何实现 TRSM 的计算, 图 2 是 TRSM 模型中电子自洽计算循环示意图。图中 ψ_d 表示缺陷态; ψ_{CBM_bulk} 和 ψ_{VBM_bulk} 分别表示 host 中的导

带底和价带顶; λ 和 f_i 是与占据数相关的系数。

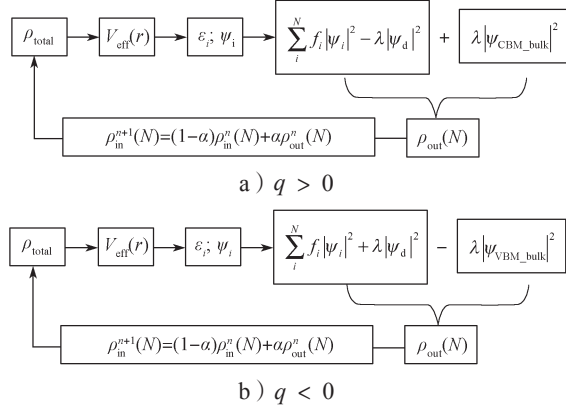


图2 TRSM 模型中的自洽计算流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the self-consistent calculation process in the TRSM model

对于缺陷为施主的体系 ($q>0$)，是缺陷态上的电子被激发到 host 中的导带底。在缺陷体系中，所有的导带态会受到缺陷的扰动，所以 host 导带底这一条态在缺陷体系中并不存在。所以先构建与缺陷体系原胞相同的 host 结构，并且把 host 中的导带底态波函数输出至硬盘，然后执行 TRSM 的计算。在执行 TRSM 自洽计算的每一步骤中，host 的导带底态都从硬盘中读入。在计算总的电荷密度分布时，将缺陷态的电荷密度分布减去，再加上 host 的导带底态的电荷密度分布，这样即可以实现缺陷态上电子被激发到导带上的这一物理现象。对于 $q<0$ 的情况，则是保存 host 的价带顶态，在自洽计算的每一步中读入这个价带顶态，并在总的电荷密度分布计算中减去价带顶态的分布，同时加上缺陷态的电荷密度分布。在 B-TRSM 的计算中，每一条带的占据状态预先给定（和 C-DFT 的计算相同），在自洽计算的第一步读入 host 的导带底态或价带顶态，并计算得到总的电荷密度分布。在后续的自洽计算步骤中则不再读入。在 TRSM 中则是每一步骤都读入，并参与总的电荷密度分布计算。

2.2.3 TRSM 模型中带点缺陷形成能的计算

下面介绍修正后的带电缺陷形成能的计算公式。对于施主缺陷 ($q>0$)，带电缺陷形成能是费米能级的函数，可以表示为

$$\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_F) = \Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C^h) - q(\varepsilon_C^h - \varepsilon_F). \quad (1)$$

式中: q 为激发的电子数目;

α 为缺陷;

ε_D 为缺陷态能级;

ε_F 为费米能级;

ε_C^h 为 host 的导带底态。

式 (1) 左侧 $\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_F)$ 表示缺陷 α 激发 q 个电子到费米能级时的形成能，它可以分解为两个步骤，即先把电子激发到 host 的导带底上（即 $\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C^h)$ ），然后电子从 host 的导带底移动到费米能级（即 $-q(\varepsilon_C^h - \varepsilon_F)$ ）。

式 (1) 右侧 $\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C^h)$ 表示缺陷 α 激发 q 个电子到 host 的导带底上时的形成能，这部分形成能的计算过程如下：

$$\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C^h) = E_{\text{tot}}(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C) - E_{\text{tot}}(\text{host}) + \sum_i n_i (E_i + \mu_i) - q(\varepsilon_C - \varepsilon_C^h), \quad (2)$$

式中: $E_{\text{tot}}(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C)$ 为电子激发到导带底后的体系的总能，这个总能就是用 TRSM 计算获得的;

$E_{\text{tot}}(\text{host})$ 为没有缺陷时体系的总能，其计算用的超原胞大小与有缺陷时计算的超原胞大小相同;

n_i 为 α 缺陷下加入或移除的元素数目;

μ_i 为 i 组成成分的化学势能，这个势能相对于 i 组成成分单质块体或气体状态时的能量 E_i ;

$\varepsilon_C - \varepsilon_C^h$ 为本征值对齐的修正项。

在进行 TRSM 计算时，虽然电子是处于所引入的 host 导带底态上，但是计算输出的本征值不一定和 host 体系中的本征值一样。所以需要加入本征值对齐的修正。

相类似，对于受主缺陷 ($q<0$)，带电缺陷形成能可以表示为

$$\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_D) = \Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_V^h \rightarrow \varepsilon_D) + q(\varepsilon_F - \varepsilon_V^h), \quad (3)$$

式中, $\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_D)$ 为电子从费米能级被缺陷态捕获后的形成能。它可以看成电子先从费米能级移动到 host 的价带顶，即 $q(\varepsilon_F - \varepsilon_V^h)$ ，然后再从 host 的价带顶移动到缺陷态 $\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_V^h \rightarrow \varepsilon_D)$ 。

$\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_V^h \rightarrow \varepsilon_D)$ 的计算式如下：

$$\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_V^h \rightarrow \varepsilon_D) = E_{\text{tot}}(q, \alpha, \varepsilon_V \rightarrow \varepsilon_D) - E_{\text{tot}}(\text{host}) + \sum_i n_i (E_i + \mu_i) - q(\varepsilon_V - \varepsilon_V^h), \quad (4)$$

式中, $E_{\text{tot}}(q, \alpha, \varepsilon_V \rightarrow \varepsilon_D)$ 为电子从价带顶态移动到缺陷态后的体系总能，采用 TRSM 计算获得。

在同一个缺陷下两个不同带电状态 (q 和 q') 之间的转化能级 $\varepsilon_a(q/q')$ 是这两个带电状态形成能相同时对应的费米能级。根据式 (1)，可以得到施主缺陷下相对于价带顶的转化能级如下：

$$\varepsilon_{\alpha}(q/q') = \frac{\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C^h) - \Delta H_f(q', \alpha, \varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_C^h)}{q' - q} + \varepsilon_C^h - \varepsilon_V^h \quad (5)$$

对于受主缺陷情况下的转换能级为

$$\varepsilon_{\alpha}(q/q') = \frac{\Delta H_f(q, \alpha, \varepsilon_V^h \rightarrow \varepsilon_D) - \Delta H_f(q', \alpha, \varepsilon_V^h \rightarrow \varepsilon_D)}{q' - q} \quad (6)$$

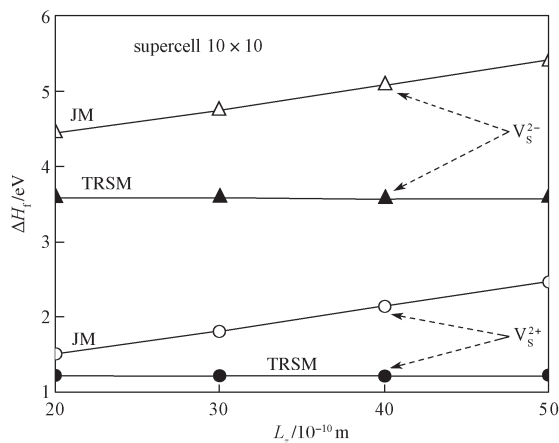
JM 模型下计算电缺陷形成能的公式可以参考相关文献 [34]。

3 计算结果与讨论

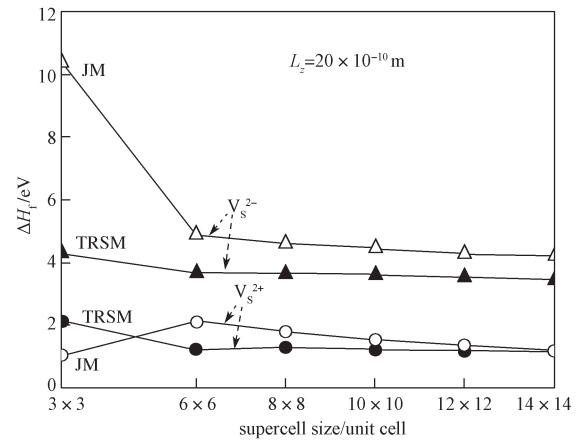
3.1 原胞大小和真空层对计算结果的影响

首先, 采用 JM 和 TRSM 两种模型, 计算单层 MoS₂ 中单 S 空位两种带电缺陷 (V_s^{2+} 表示单 S 空位提供 2 个自由电子; V_s^{2-} 表示单 S 空位吸附 2 个自由电子) 形成能 ΔH_f 与计算超胞之间的关系, 所得结果如图 3 所示, 所有的计算基于以下条件: $\mu_i = \varepsilon_F = \varepsilon_V = 0 \text{ eV}$ 。

从图 3a 中可以明显看到, JM 模型计算所得的形成能与真空层厚度 L_z 的大小成正比例关系。这是由于在 JM 模型里, 补偿的背景电荷填充到了真空层中, 导致背景电荷对缺陷带电中心的电荷屏蔽效应较差, 从而多出了长程的库伦相互作用能 [34]。而 TRSM 模型计算结果所得形成能与 L_z 的大小无关。图 3b 是带电缺陷形成能与计算体系横截面 S (超胞大小) 的关系曲线, 观察曲线可以看到, 随着超胞的增大, 带电缺陷形成能会逐渐趋于一个收敛的数值。在收敛速度上, TRSM 模型与 JM 模型相当。在 TRSM 模型中, 当超胞大于 6×6 倍原胞时, ΔH_f 基本收敛, 因此后续的计算中采用的超胞大小都为 6×6 倍原胞, L_z 为 $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。



a) 真空层厚度



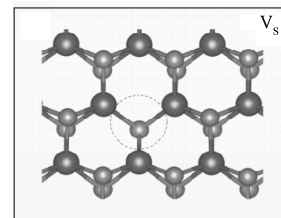
b) 超胞大小

图 3 单层 MoS₂ 中 S 空位的带电缺陷形成能 (V_s^{2+} 和 V_s^{2-}) 与真空层厚度和超胞大小间的关系曲线

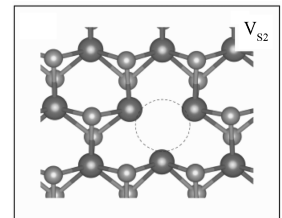
Fig. 3 Relationship between the formation energy of charged defects of S vacancies (V_s^{2+} and V_s^{2-}) in the monolayer MoS₂ and the thickness of vacuum layer and supercell size

3.2 单层 MoS₂ 中本征点缺陷的形成能

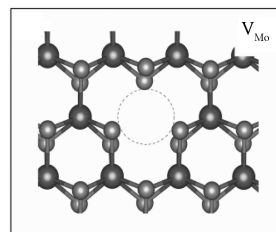
MoS₂ 中本征的点缺陷有单 S 空位缺陷 (V_s)、双 S 空位缺陷 (V_{s2})、Mo 空位缺陷 (V_{Mo})、S 原子替代 Mo 原子缺陷 (S_{Mo})、Mo 原子替代 S 原子缺陷 (Mo_s)、Mo 原子吸附 (A_{Mo}) 和 S 原子吸附 (A_s)。其结构示意图如图 4 所示, 图中稍小的圆球代表 S 原子, 稍大的圆球代表 Mo 原子, 而缺陷位点用虚线圆圈标示出来。这些缺陷在实验制备的 MoS₂ 材料中都观测到过 [52-55]。



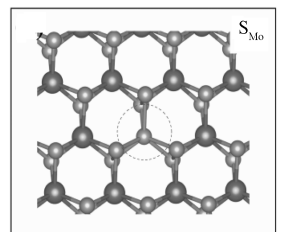
a) 单 S 空位缺陷 V_s



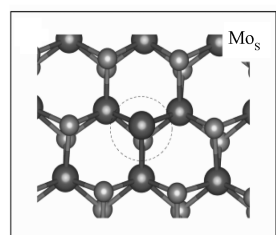
b) 双 S 空位缺陷 V_{s2}



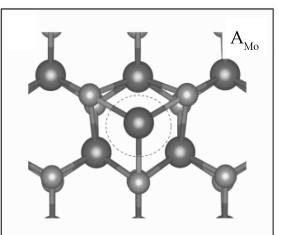
c) Mo 空位缺陷 V_{Mo}



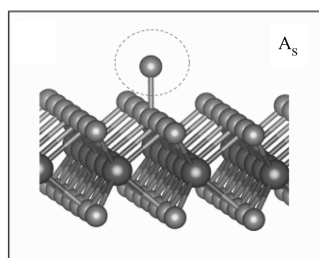
d) S 原子替代 Mo 原子缺陷 S_{Mo}



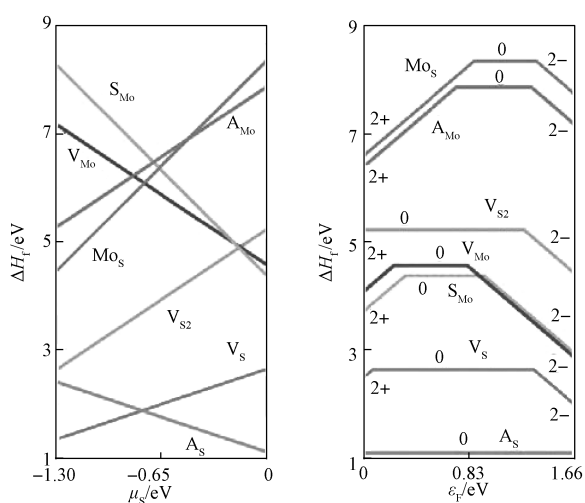
e) Mo 原子替代 S 原子缺陷 Mo_s



f) Mo 原子吸附 A_{Mo}

g) S 原子吸附 A_s图4 单层 MoS₂ 中的本征点缺陷结构示意图Fig. 4 Schematic diagram of the intrinsic point defect structure in monolayer MoS₂

本文研究了单层 MoS₂ 中上述 7 种本征点缺陷的形成能, 所得结果如图 5 所示。其中, 图 5a 给出了中性本征点缺陷形成能与所在环境 (即 S 原子化学势 μ_S) 之间的关系, $\mu_S=0$ eV 时, 表示 S 原子有富余的环境; $\mu_S=-1.30$ eV 时, 表示 S 原子缺乏的环境。图 5b 给出了本征点缺陷形成能与费米能级 ε_F 之间的关系曲线, 环境为 S 原子有富余的环境 ($\mu_S=0$ eV), 单层 MoS₂ 的能隙大小为 1.68 eV。2+ 表示该缺陷带 2 个电子电量的正电荷 (即电离出两个电子), 2- 表示该缺陷带 2 个电子电量的负电荷 (即吸附两个电子), 0 表示该缺陷电中性。

a) ΔH_f 与 μ_S 关系曲线b) ΔH_f 与 ε_F 关系曲线图5 单层 MoS₂ 中 7 种本征点缺陷的形成能 ΔH_f 与 μ_S 和 ε_F 的关系曲线Fig. 5 Formation energy ΔH_f of seven types of intrinsic point defects in monolayer MoS₂ as function with μ_S and ε_F

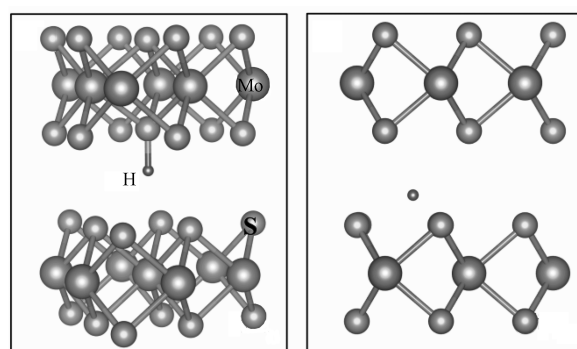
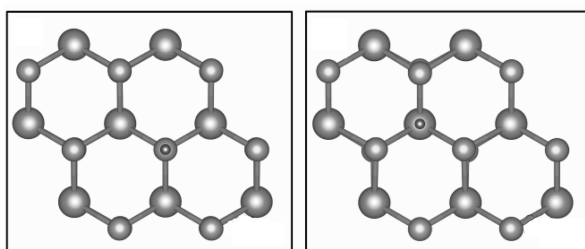
从图 5a 中可以看出, 在 S 元素缺乏的环境 ($\mu_S=-1.30$ eV) 中, S 空位缺陷 (V_S) 有最低的形成能, 其缺陷的形成能为 1.32 eV, 其它缺陷的形成能都大于 2.5 eV。当环境是 S 元素富余的时候 ($\mu_S=0$ eV), S 原子吸附 (A_S) 的形成能最低 ($\Delta H_f=1.09$ eV)。这说明在 MoS₂ 中最常见的本征缺陷是 V_S 和 A_S 。这

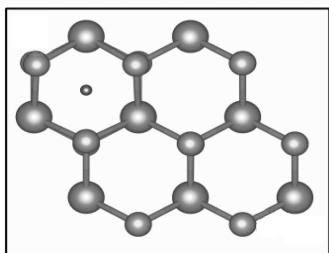
与实验上观测的结果吻合。相关文献的实验结果表明, 通过机械剥离制备的 MoS₂ 中出现的缺陷形式最多的是 V_S ^[52-53]。

利用 TRSM 模型进一步研究了这 7 种本征缺陷电离后的形成能, 如图 5b 所示。根据公式 (1) 和公式 (3) 可以得知, 缺陷电离的形成能是与材料费米能级相关的函数。在单层 MoS₂ 中, 费米能级处于带隙中间 (即 $\varepsilon_V^h \leq \varepsilon_F \leq \varepsilon_V^h + 1.68$ eV)。在图 5b 中, 2+ 线段与 0 线段的交点对应的 ε_F 为施主转换能级 $\varepsilon_a(2+/0)$; 0 线段与 2- 线段的交点对应的 ε_F 为受主转换能级 $\varepsilon_a(0/2-)$ 。由图可以看出, 所有缺陷的施主转换能级 $\varepsilon_a(2+/0)$ 都远离导带底, 而受主转换能级 $\varepsilon_a(0/2-)$ 也都远离价带顶。这意味着给出的 7 种本征点缺陷的转换能级非常深, 不利于缺陷电离而产生载流子。换能级 $\varepsilon_a(2+/0)$ 到导带底的能量距离称为施主缺陷的电离能, 换能级 $\varepsilon_a(0/2-)$ 到价带顶的能量距离称为受主缺陷的电离能。电离能表示缺陷能够产生自由载流子所需要的能量。在这 7 种缺陷中, Mo_S 有最低的施主缺陷电离能, 为 0.80 eV; V_{Mo} 有最低的受主缺陷电离能, 为 0.82 eV。在 MoS₂ 中, 本征的点缺陷不能够为其提供有效的载流子。参照相关文献结论可知, 所得的计算结果与前人的理论计算结论是一致的^[52, 54-56]。

3.3 MoS₂ 中 H 原子吸附的形成能

下面研究 H 原子在 MoS₂ 材料中 H 原子吸附的形成能。H 原子在块体、双层和单层 MoS₂ 中的吸附位点如图 6 所示。图 6 中, 大号圆球为 Mo 原子, 中号圆球为 S 原子, 小号圆球为 H 原子。

a) 吸附在 S 原子的顶位 I₁b) 吸附在 Mo 原子的顶位 I₂c) 吸附在 S 原子的顶位 S₁ d) 吸附在 Mo 原子的顶位 S₂

e) 吸附在孔洞的顶位 S_3 图 6 H 原子在 MoS_2 材料中的吸附位点示意图Fig. 6 Schematic diagram of the adsorption sites of H atoms in MoS_2 materials

对于块体 MoS_2 材料, 其 H 原子吸附在两个夹层中间, 有两个高对称吸附位点: 吸附在 S 原子的顶位, 记为 I_1 位点, 如图 6a 所示; 吸附在孔洞的顶位, 记为 I_2 位点, 如图 6b 所示。对于单层 MoS_2 材料, H 原子只能吸附在其表面, 有如下 3 个高对称位点: S 原子的顶位, 记为 S_1 位点, 如图 6c 所示; Mo 原子的顶位, 记为 S_2 位点, 如图 6d 所示; 孔洞的顶位, 记为 S_3 位点, 如图 6e 所示。对于双层 MoS_2 , H 原子既可以吸附在表面, 也可以吸附在两层之间, 因此吸附位点有 5 个。表 2 给出了 H 原子在 MoS_2 中的吸附形成能。对于块体、双层和单层 MoS_2 采用的超胞分别为 $3 \times 3 \times 2$ 倍原胞、 6×6 倍原胞和 6×6 倍原胞。形成能的计算中加入了范德华力修正, * 标识为未进行范德华力修正。

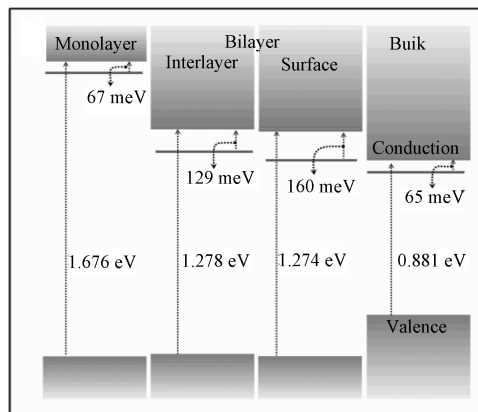
表 2 H 原子吸附在 MoS_2 中的形成能Table 2 Formation energy of H atom adsorption in MoS_2

吸附位点	层间		表面		
	I_1	I_2	S_1	S_2	S_3
块体	1.521	1.837	—	—	—
双层	1.762	2.082	1.846	1.988	1.984
单层	—	—	1.888*	2.604*	2.154*
			1.914	2.615	2.150

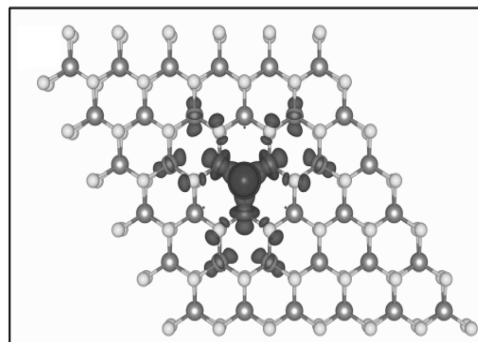
从表 2 中可以得知, 对于块体和双层 MoS_2 , I_1 位点有最低的形成能。对于单层 MoS_2 , S_1 位点的形成能要比其他位点至少低 0.24 eV。H 原子趋向于吸附在 S 原子上。

本文进一步研究了 H 原子吸附后的 MoS_2 电离能。研究发现, 在单层 MoS_2 中, H 原子吸附的施主转换能级 $\varepsilon_a(+/0)$ 位于 CBM (conduction band minimum) 上的 0.01 eV。这意味着单层 MoS_2 中的 H 原子吸附可以自发地提供一个自由电子, 使得材料中呈现出 n 型半导体。对于双层 MoS_2 , H 原子吸附的施主电离能也只有 0.19 eV。这说明 MoS_2 材料中 H 原子吸附有非常浅的转换能级, 能够非常有效地提供 n 型载流子。实验中测得 MoS_2 为 n 型半导体^[36, 57], H 原子的吸附有可能就是 MoS_2 表现为 n 型载流子输运性质的

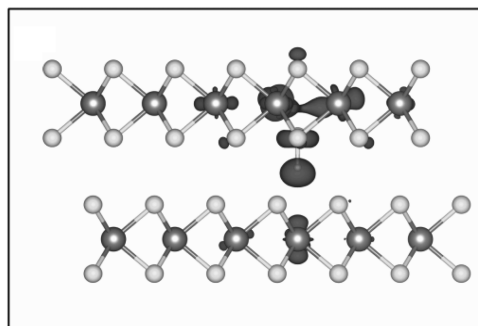
原因。为了理解 H 原子吸附能够在 MoS_2 中产生 n 型载流子的原因, 给出了 H 原子吸附后体系的能带示意图和电荷分布图, 如图 7 所示, 电荷分布图中的等值面值为 $5.399 \times 10^8 \text{ C/m}^3$ 。模型图中, 颜色较深部分为电荷的分布区域。



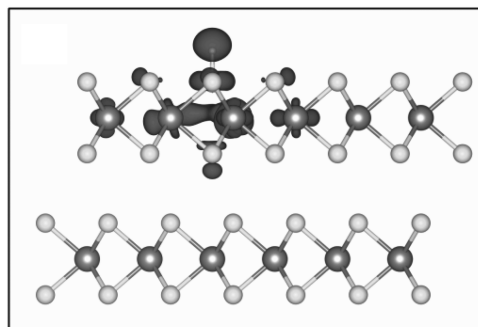
a) 能带结构示意图



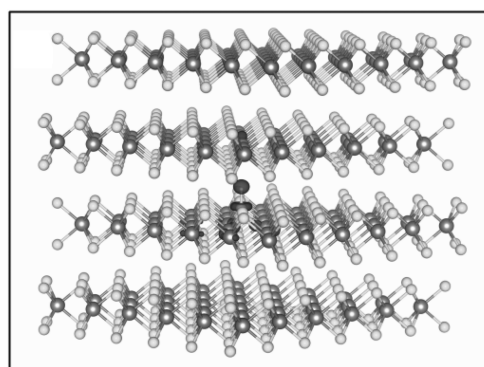
b) 1 s 轨道电荷分布图 1



c) 1 s 轨道电荷分布图 2



d) 1 s 轨道电荷分布图 3



e) 1 s 轨道电荷分布图 4

图 7 MoS₂ 中 H 原子吸附的能带和电荷密度示意图Fig. 7 Energy band and charge density diagram of MoS₂ with H atom adsorbed

从图 7a 中可以明显看到, H 原子吸附后其缺陷能级距离导带底非常近。在单层和块体 MoS₂ 中, 其缺陷能级距离导带底能量差分别只有 67 meV 和 65 meV。在双层 MoS₂ 的夹层和表面上, 这个能量差分别为 129 meV 和 160 meV。这使得缺陷能级上的电子能够很容易跃迁到导带底, 形成自由电子。从缺陷态的电荷密度分布图(如图 7 所示)中也可以直观地看出, 原本局域在 H 原子上的 1 s 轨道电子电荷密度分布明显扩散到了 MoS₂ 材料中。这一现象表明 H 原子上的电荷已经被注入到 MoS₂ 材料里, 形成了 n 型的载流子。

4 结语

本文介绍了一个严谨的、透明的、与维度无关的半导体材料中带点缺陷计算模型——TRSM。并运用 TRSM 模型系统地研究了单层 MoS₂ 中的点缺陷的形成能和电离能。研究发现, MoS₂ 中常见的本征点缺陷因其 n 型和 p 型转换能级都很深, 不能够为其产生有效的载流子, 但是 H 原子的吸附有非常浅的 n 型转换能级, 能够为 MoS₂ 材料提供自由电子。因此, H 原子的吸附有可能是实验上测得 MoS₂ 材料为 n 型半导体的原因。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, MISHCHENKO A, CARVALHO A, et al. 2D Materials and van Der Waals Heterostructures[J]. Science, 2016, 353: aac9439.
- [2] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(11): 699–712.
- [3] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van Der Waals Heterostructures[J]. Nature, 2013, 499: 419–425.
- [4] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black Phosphorus Field-Effect Transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 372–377.
- [5] SANCHEZ O L, OVCHINNIKOV D, MISRA S, et al. Valley Polarization by Spin Injection in a Light-Emitting van Der Waals Heterojunction[J]. Nano Letters, 2016, 16(9): 5792–5797.
- [6] KOPPENS F H L, MUELLER T, AVOURIS P, et al. Photodetectors Based on Graphene, Other Two-Dimensional Materials and Hybrid Systems[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(10): 780–793.
- [7] JIANG T, LIU H R, HUANG D, et al. Valley and Band Structure Engineering of Folded MoS₂ Bilayers[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(10): 825–829.
- [8] XU Y, CHENG C, DU S C, et al. Contacts Between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p-n Heterojunctions[J]. ACS Nano, 2016, 10(5): 4895–4919.
- [9] MONEMAR B, PASKOV P P, POZINA G, et al. Evidence for Two Mg Related Acceptors in GaN[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(23): 235501.
- [10] GOTZ W, JOHNSON N M, WALKER J, et al. Activation of Acceptors in Mg⁻ Doped GaN Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(5): 667–669.
- [11] WANG L, ZUNGER A. Phosphorus and Sulphur Doping of Diamond[J]. Physical Review B, 2002, 66(16): 161202.
- [12] WU Y N, ZHANG X G, PANTELIDES S T. Fundamental Resolution of Difficulties in the Theory of Charged Point Defects in Semiconductors[J]. Physical Review Letters, 2017, 119(10): 105501.
- [13] BUCKERIDGE J, CATLOW C R A, SCANLON D O, et al. Determination of the Nitrogen Vacancy as a Shallow Compensating Center in GaN Doped with Divalent Metals[J]. Physical Review Letters, 2015, 114(1): 016405.
- [14] LYONS J L, JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Shallow Versus Deep Nature of Mg Acceptors in Nitride Semiconductors[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(15): 156403.
- [15] MICELI G, PASQUARELLO A. Self-Compensation Due to Point Defects in Mg-Doped GaN[J]. Physical Review B, 2016, 93(16): 165207.
- [16] DENG H X, WEI S H. Comment on “Fundamental Resolution of Difficulties in the Theory of Charged Point Defects in Semiconductors” [J]. Physical Review Letters, 2018, 120(3): 039601.
- [17] RICHTER N A, SICOLO S, LEVCHENKO S V, et al. Concentration of Vacancies at Metal-Oxide Surfaces:

- Case Study of MgO(100)[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(4): 045502.
- [18] OTANI M, SUGINO O. First-Principles Calculations of Charged Surfaces and Interfaces: a Plane-Wave Nonrepeated Slab Approach[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(11): 115407.
- [19] CHAN K T, LEE H, COHEN M L. Possibility of Transforming the Electronic Structure of One Species of Graphene Adatoms into that of Another by Application of Gate Voltage: First-Principles Calculations[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(16): 165419.
- [20] SINAI O, KRONIK L. Simulated Doping of Si from First Principles Using Pseudoatoms[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(23): 235305.
- [21] SINAI O, HOFMANN O T, RINKE P, et al. Multiscale Approach to the Electronic Structure of Doped Semiconductor Surfaces[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(7): 1–16.
- [22] FREYSOLDT C, NEUGEBAUER J, VAN DE WALLE C G. Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(1): 016402.
- [23] DABO I, KOZINSKY B, SINGHMILLER N E, et al. Electrostatics in Periodic Boundary Conditions and Real-Space Corrections[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(11): 115139.
- [24] CAO T, BONGIORNO A. Atomistic Corrective Scheme for Supercell Density Functional Theory Calculations of Charged Defects[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 2834.
- [25] SUNDARARAMAN R, PING Y. First-Principles Electrostatic Potentials for Reliable Alignment at Interfaces and Defects[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(10): 104109.
- [26] NAIK M H, JAIN M. CoFFEE: Corrections for Formation Energy and Eigenvalues for Charged Defect Simulations[J]. *Computer Physics Communications*, 2018, 226: 114–126.
- [27] RURALI R, PALUMMO M, CARTOIXA X. Convergence Study of Neutral and Charged Defect Formation Energies in Si Nanowires[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(23): 235304.
- [28] WANG D, HAN D, LI X B, et al. Charged Defects in Two-Dimensional Semiconductors of Arbitrary Thickness and Geometry: Formulation and Application to Few-Layer Black Phosphorus[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(15): 155424.
- [29] DURRANT T R, MURPHY S T, WATKINS M B, et al. Relation Between Image Charge and Potential Alignment Corrections for Charged Defects in Periodic Boundary Conditions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(2): 024103.
- [30] VINICHENKO D, SENSOY M G, FRIEND C M, et al. Accurate Formation Energies of Charged Defects in Solids: a Systematic Approach[J]. *Physical Review B*, 2017, 95(23): 235310.
- [31] KUMAGAI Y, OBA F. Electrostatics-Based Finite-Size Corrections for First-Principles Point Defect Calculations[J]. *Physical Review B*, 2014, 89(19): 195205.
- [32] KOMSA H P, PASQUARELLO A. Finite-Size Supercell Correction for Charged Defects at Surfaces and Interfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(9): 095505.
- [33] KOMSA H, BERSENEVA N, KRASHENINNIKOV A V, et al. Charged Point Defects in the Flatland: Accurate Formation Energy Calculations in Two-Dimensional Materials[J]. *Physical Review X*, 2014, 4(3): 1–7.
- [34] WANG D, HAN D, LI X B, et al. Determination of Formation and Ionization Energies of Charged Defects in Two-Dimensional Materials[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(19): 196801.
- [35] XIAO J, YANG K K, GUO D, et al. Realistic Dimension-Independent Approach for Charged-Defect Calculations in Semiconductors[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(16): 165306.
- [36] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-Layer MoS₂ Transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147–150.
- [37] KIM S, KONAR A, HWANG W S, et al. High-Mobility and Low-Power Thin-Film Transistors Based on Multilayer MoS₂ Crystals[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1011.
- [38] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically Thin MoS₂: a New Direct-Gap Semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [39] GUO D, YANG K K, SHEN T, et al. A Comparative First-Principles Study of Point Defect Properties in the Layered MX₂ (M=Mo, W; X=S, Te): Substitution by the Groups III, V and VII Elements[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 156: 280–285.
- [40] DONG Y L, ZENG B W, XIAO J, et al. Effect of Sulphur Vacancy and Interlayer Interaction on the Electronic Structure and Spin Splitting of Bilayer MoS₂[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018, 30(12): 125302.
- [41] CONLEY H J, WANG B, ZIEGLER J I, et al. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3626–3630.
- [42] XIAO J, LONG M, LI X, et al. Effects of van Der Waals Interaction and Electric Field on the Electronic Structure of Bilayer MoS₂[J]. *Journal of Physics:*

- Condensed Matter, 2014, 26(40): 405302.
- [43] MAHATHA S K, PATEL K D, MENON K S R. Electronic Structure Investigation of MoS₂ and MoSe₂ Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy and Ab Initio Band Structure Studies[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, 24(47): 475504.
- [44] XIAO D, LIU G B, FENG W X, et al. Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(19): 196802.
- [45] ZENG H L, DAI J F, YAO W, et al. Valley Polarization in MoS₂ Monolayers by Optical Pumping[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(8): 490–493.
- [46] GONG Z R, LIU G B, YU H Y, et al. Magnetoelectric Effects and Valley-Controlled Spin Quantum Gates in Transition Metal Dichalcogenide Bilayers[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2053.
- [47] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(39): 395502.
- [48] GIANNOZZI P, ANDREUSSI O, BRUMME T, et al. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017, 29(46): 465901.
- [49] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [50] BLÖCHL P E. Projector Augmented-Wave Method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953.
- [51] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [52] HONG J H, HU Z X, PROBERT M, et al. Exploring Atomic Defects in Molybdenum Disulphide Monolayers[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6293.
- [53] ZHOU W, ZOU X L, NAJMAEI S, et al. Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide[J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2615–2622.
- [54] KOMSA H P, KRASHENINNIKOV A V. Native Defects in Bulk and Monolayer MoS₂ from First Principles[J]. Physical Review B, 2015, 91(12): 125304.
- [55] NOH J Y, KIM H, KIM Y S. Stability and Electronic Structures of Native Defects in Single-Layer MoS₂[J]. Physical Review B, 2014, 89(20): 205417.
- [56] WANG D, HAN D, WEST D, et al. Excitation to Defect-Bound Band Edge States in Two-Dimensional Semiconductors and Its Effect on Carrier Transport[J]. Npj Computational Materials, 2019, 5: 8.
- [57] HWANG W S, REMSKAR M, YAN R, et al. Comparative Study of Chemically Synthesized and Exfoliated Multilayer MoS₂ Field-Effect Transistors[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(4): 043116.

(责任编辑: 廖友媛)