

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19820111152872

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

二硫化钼光学性质的第一性原理计算

Optical properties of MoS₂ from first-principles calculations

杨志鹏

指导教师姓名: 朱梓忠 教授

专 业 名 称: 电子与通信工程

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

二硫化钼 (MoS_2) 作为典型的过渡金属层状二元化合物, 其热稳定性和化学稳定性良好, 被广泛应用于固体润滑剂、电极材料和反应催化剂等领域。同时, 作为类石墨烯单层过渡金属化合物, 单层 MoS_2 凭借其优秀的光学和电学性质在辅助石墨烯甚至替代石墨烯上有着很好的前景, 在晶体管制造和电子探针的应用等方面也为人关注, 而多层二硫化钼在光学传感器上的应用也逐渐为人们所探索。本文对于体材料、单层及多层二硫化钼的电子能带结构及光学性质进行了研究。

- 1、在能带结构计算的基础上, 计算出了单层和体材料 MoS_2 的介电函数虚部及实部, 并将计算结果与已有的实验结果进行了比较, 符合良好。同时指出了体材料及单层 MoS_2 介电函数图像中各峰值与对应的能带带间跃迁之间的关系。
- 2、对于多层 MoS_2 的结构进行了优化, 将单层至多层及体材料 MoS_2 的能带结构进行了比较, 分析其带隙差异。计算了多层 MoS_2 的介电函数并加以对比分析。
- 3、根据洛伦兹色散理论, 各项光学系数会随着入射光频率的变化而变化。根据介电函数导出了体材料、单层及多层 MoS_2 的能量损失谱 1 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 以及消光系数 $\kappa(\omega)$ 等光学系数并加以比较和分析。

关键词: 二硫化钼; 第一性原理计算; 光学性质。

Abstract

Molybdenum disulfide (MoS_2) is a typical layered transition metal binary compound, has excellent thermal stability and chemical stability and has been widely used in solid lubricant, electrode materials and reaction catalyst, etc. At the same time, as a graphene-like layered transition metal compound, single-layer MoS_2 has a very good prospect in assisting graphene or even take graphene's place because of its outstanding optical and electrical property. Single-layer MoS_2 has been paid much attention in the application of transistors and electronic probes. Multi-layer MoS_2 are now being researched in the optical sensor field. Researches about the optical properties and electronic structure of bulk, single-layer and multi-layer MoS_2 has been performed in this article:

1. We perform the calculation on the imaginary part and the real part of dielectric function of the single-layer and bulk MoS_2 on the basis of the band structure calculation, the result has been compared with the experimental data and fits well. We point out the relationship between the interband transitions and the peaks in the dielectric function.

2. We optimize the structure of multi-layer MoS_2 and compare the band structure of bulk MoS_2 with single-layer and multi-layer MoS_2 . The difference of band gap between structures has been analyzed. The dielectric function of multi-layer MoS_2 has been calculated and analyzed.

3. According to the Lorentz dispersion theory, the optical coefficients changes following the changes of the incident ray frequency. We export the familiar optical coefficients such as the energy loss spectrum $L(\omega)$, the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$, the reflectivity $R(\omega)$ and the extinction coefficient $\kappa(\omega)$. Each coefficient has been described with curve and compared between different layers.

Keywords: Molybdenum disulphide (MoS_2); First-principles calculation; Optical properties.

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 二硫化钨材料简介及研究现状	1
1.1.1 体材料二硫化钨研究现状.....	2
1.1.2 单层二硫化钨的研究现状.....	3
1.1.3 多层二硫化钨的研究现状.....	5
1.2 光学性质研究	5
1.2.1 介电函数.....	7
1.2.2 洛伦兹(Lorentz)色散原理	8
1.2.3 常用光学系数.....	10
参考文献:	11
第二章 理论基础与计算方法	15
2.1 密度泛函理论 (DFT)	15
2.1.1 伯恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似	16
2.1.2 霍恩伯格-科恩(Hohenberg-Kohn)定理.....	16
2.1.3 Kohn-Sham 方程	17
2.1.4 交换关联泛函.....	17
2.2 第一性原理 (First-Principles) 计算方法.....	19
2.3 VASP 计算程序包简介.....	19
参考文献:	20
第三章 二硫化钨的电子结构性质	23
3.1 计算背景	23
3.2 计算方法	23
3.3 体材料二硫化钨的能带结构与态密度	25
3.4 单层二硫化钨的电子能带结构与态密度	26

3.5 多层二硫化钼能带结构	28
参考文献:	30
第四章 二硫化钼的光学性质	32
4.1 二硫化钼的介电函数	32
4.1.1 体材料二硫化钼的介电函数.....	33
4.1.2 单层二硫化钼的介电函数.....	34
4.1.3 多层二硫化钼的介电函数及比较.....	37
4.2 二硫化钼的其他光学系数	39
4.2.1 单层及体材料二硫化钼的光学系数.....	39
4.2.1 多层二硫化钼的光学系数.....	42
参考文献:	48
第五章 总结	49
攻读硕士期间发表的论文及获奖情况	51
致谢.....	52

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1. Introduction.....	1
1.1 Brief introction of MoS₂	1
1.1.1 The present situation of research of bulk MoS ₂	2
1.1.2 The present situation of research of single-layer MoS ₂	3
1.1.3 The present situation of research of multi-layer MoS ₂	5
1.2 Research of optical properties	5
1.2.1 The dielectric function	7
1.2.2 Lorentz dispersion theory	8
1.2.3 Familiar optical efficiencies	10
Reference:	11
Chapter 2. Theoretical background and calculation method.....	15
2.1 The Density Functional Theory	15
2.1.1 The Born-Oppenheimer approximation.....	16
2.1.2 Hohenberg-Kohn theorem	16
2.1.3 The Kohn-Sham equation	17
2.1.4 The Exchange-Correlation Functional	17
2.2 First-Principles Calculation Method.....	19
2.3 Brief introduction of VASP	19
Reference:	20
Chapter 3. The electronic structure of MoS₂.....	23
3.1 Background	23
3.2 Calculation details.....	23
3.3 The band structure and DOS of bulk MoS₂	25
3.4 The band structure and DOS of single-layer MoS₂.....	26
3.5 The band structure of multi-layer MoS₂ and comparison	28

Reference:	30
Chapter 4. Optical properties of MoS₂	32
4.1 The dielection function of MoS₂	32
4.1.1 The dielection function of bulk MoS ₂	33
4.1.2 The dielection function of single-layer MoS ₂	34
4.1.3 The dielection function of multi-layer MoS ₂ and comparison.....	37
4.2 Other optical coefficients of MoS₂	39
4.2.1 Optical coefficients of bulk and single-layer MoS ₂	39
4.2.1 Optical coefficients of multi-layer MoS ₂ and comparison	42
Reference:	48
Chapter 5. Conclusion	49
Publications and Awardings	51
Acknowledgements	52

第一章 绪论

1.1 二硫化钼材料简介及研究现状

近年来，以石墨烯为代表的二维纳米材料在微纳米电子领域引起了人们的广泛兴趣，大家对于什么材料能够取代硅成为下一代大规模集成电路的基础材料非常关心。石墨烯一度成为人们关注的焦点，但其表现出的无带隙的能带结构并不适于电路的制作。因此，具有相似结构性质，但在能带结构上更加优秀的二硫化钼逐渐成为新型半导体材料的研究热门。

二硫化钼 (MoS_2) 是典型的过渡金属层状二元化合物，常温常压下表现为浅灰色有光泽的粉末，以辉钼矿的形式在自然界中天然存在^[1]。二硫化钼热稳定性好，熔点 1185°C ；化学稳定性高，不溶于水、稀酸和浓硫酸，溶于沸浓硫酸和王水。二硫化钼在自然界中一般以菱形晶系及六角晶系两种晶体结构存在，其中六角晶系结构更为稳定。二硫化钼体材料是由各个 MoS_2 单层相对堆叠而成的，每个 MoS_2 单层是由两层 S 原子与一层 Mo 原子堆叠形成的三明治状的层状结构。 MoS_2 层与层之间由微弱的范德瓦耳兹力相互连系。当联系层与层间的范德瓦耳兹力被切断时，体材料的二硫化钼便切割为单层二硫化钼。



图 1.1 (a)辉钼矿晶体 (b)二硫化钼粉末

二硫化钼被誉为“固体润滑油之王”，作为固体润滑剂被人们使用已有数百年的历史^[2-8]，但在早期的使用中，二硫化钼往往由于其与石墨相似的外观和物理性质被误认为石墨。直到 1927 年，第一项关于二硫化钼固体润滑剂的专利在美国发表^[9]，此后，二硫化钼凭借其优越的润滑性能和较稳定的化学性质被越来越多的在工业上得到使用。同时，二硫化钼作为催化剂在石油精炼领域起到了非常重要的作用，在脱硫加氢、脱氧加氢反应当中表现出极强的活性^[10,11]。

1.1.1 体材料二硫化钼研究现状

二硫化钼拥有优异的半导体特性。体材料二硫化钼是间接带隙半导体，其禁带宽度为 1.29eV ^[12]，而单层二硫化钼则是直接带隙半导体，禁带宽度为 1.8eV ^[13]。在二硫化钼薄层中， S^{2-} 离子与 Mo^{4+} 离子以强共价键相互连系，而 MoS_2 层与 MoS_2 层之间的范德瓦耳斯力较弱，因而锂、镁等离子可有效的插入二硫化钼片层当中。同时，由于锂、镁离子的插入，二硫化钼片层间隔增大，层间范德瓦耳斯力减弱，锂、镁离子插层势垒较低，可以自由移动且充放电容量较大。因此，二硫化钼在锂、镁离子电池正极材料中受到广泛关注^[14,15]。国内外许多实验组都对于类石墨烯二硫化钼在离子电池中的应用展开了研究，2004 年 Hwang 等^[16]在二硫化钼片层中做了嵌入镁的尝试，所制成的电池放电容量达到了 25mAh/g ，充放电效率可以达到 40%。09 年，Feng 等人发现，石墨烯二硫化钼纳米片在较宽的电压范围内的循环稳定性很好，在 20 次循环后其充放电容量仍然具有初次充放电容量的 84%，达到了 840mAh/g ^[17]。Cho 实验组在 2011 年发现了更高效的二硫化钼电池，他们采用水热法合成出单层二硫化钼纳米片。此法制得的二硫化钼纳米片作为锂离子电池阳极材料能容纳更多的锂离子，并且充放电容量更高，充放电容量可达 912mAh/g ，但缺点是 20 次循环后其充放电容量仅剩 553mAh/g ^[18]。同年，Chen 实验组发表了水热法合成出的二硫化钼纳米片与超细镁粉组装成的电池，该电池首次放电容量达到了 170mAh/g ，但其循环稳定性很好，在 50 次循环后仍能保持初始充放电容量的 95%^[19]。

加氢精制是现代石油精炼加工的重要工艺之一，过渡金属硫化物在加氢脱硫、加氢脱氧和催化加氢过程中承担了重要的催化作用。二硫化钼在这些反应中的活性尤其突出，因而在石油工业中得到了广泛的应用^[20,21]。相较于常规重金属

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库