

硫化锡电子结构和光学性质的量子尺寸效应*

吴琼 刘俊 董前民† 刘阳 梁培 舒海波

(中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2013年11月5日收到; 2013年11月29日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 系统研究了硫化锡 (SnS) 晶体、纳米单层及多层的结构稳定性、电子结构和光学性质. 结果表明: 由于相对弱的层间范德瓦尔斯力作用, SnS 单层纳米片可以像石墨烯等二维材料一样从块体中剥离出来; 受制于量子尺寸效应和层间相互作用的影响, SnS 的结构稳定性随层数减少而逐渐减弱, 其带隙随层数减少而逐渐增大; 由于材料的本征激发和吸收取决于电子结构, 因此改变 SnS 材料的层数可以到达调控其光学性质的目的; SnS 块体和纳米结构的主要光学吸收峰起源于 Sn-5s, 5p 和 S-2p 轨道之间的电子跃迁; 并且从块体到单层纳米结构, SnS 的光学吸收峰出现明显的蓝移. 本文的研究将有助于 SnS 材料在太阳能电池领域的应用.

关键词: 密度泛函理论, 硫化锡, 电子结构, 光学性质**PACS:** 71.15.Mb, 68.25.bg, 78.20.-e**DOI:** 10.7498/aps.63.067101

1 引言

太阳能是一种可持续再生的清洁能源, 太阳能的采集依赖于制备高光电转换效率和宽光谱吸收范围的光伏 (PV) 器件^[1]. 在过去十几年间, 人们一直以这两个技术指标考量用于制备光伏器件的材料. 因此, 以单晶硅^[2,3]、碲化镉 (CdTe)^[4] 和铜铟镓硒 (CIGS)^[5,6] 为代表的半导体材料得到了快速的发展. 但是受制于成本和环境污染等问题, 基于这些材料的光伏器件遇到了发展的瓶颈. 而以硫化锡 (SnS) 为代表的 IV-VI 族半导体由于具有合适的禁带宽度、低廉的资源成本和环保型的原材料, 越来越受到人们的关注^[7,8]. 以 SnS 为例, 它的光学带隙为 1.3 eV, 非常接近光伏器件的最优带隙 (约 1.5 eV), 其光学吸收系数达到 10^4 cm^{-1} . 更重要的是 Sn 和 S 两种元素在自然界含量较高, 并且环保无毒, 这使得 SnS 在光伏器件领域具备较大的发展空间^[9,10].

SnS 是一种层状结构化合物, 其层内原子间通

过强的化学键结合在一起, 而层与层之间依靠弱的范德瓦耳斯力结合. 从结构特征上来看, SnS 非常类似于石墨和金属硫化物 (如二硫化钼) 等材料. 石墨烯 (graphene) 和单层二硫化钼 (MoS_2) 可以通过机械剥离的方法直接从其母体层状材料中得到, 并且这些二维纳米材料展现出许多优于其母体材料的力学、电子、光学和化学性质^[11-14]. 受到石墨烯等二维纳米材料的启发, 许多实验研究也致力于合成 SnS 的纳米结构. 例如, Zhang 等^[10] 利用热分解方法制备了具有矩形纳米片结构的 SnS 超大单晶 ($7000 \text{ nm} \times 3000 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$). Hickey 等^[7] 报道了通过胶体合成方法可以制备出了形状可控尺寸大约为 20 nm 的 SnS 纳米颗粒. Deng 等^[15,16] 进一步分别通过溶液合成法和胶体合成方法制备出了具有良好光电性质的 SnS 超薄纳米带和纳米晶. 理论研究方面, Vidal 等^[17] 利用第一性原理方法计算了 SnS 晶体的电子结构和本征缺陷特性, 揭示了实验条件下 SnS 容易表现出 p 型的原因. 基于玻尔兹曼输运方程, Parker 和 Singh^[18] 从理论上预测了 SnS 材料具有良好的热电性能. 最近, Tritsaris

* 国家自然科学基金 (批准号: 61006051, 61177050)、浙江省大学生科技创新活动计划 (批准号: 2013R409016) 和浙江省科技厅公益技术应用研究 (批准号: 2013C31068) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qmdong@cjlu.edu.cn

等^[19]通过第一性原理方法计算了单层和双层SnS纳米结构的电子结构和光学性质, 研究结果显示了层数对SnS能带结构和光学性质的调控作用.

尽管对SnS实验和理论研究已取得了初步的成果, 但是关于SnS纳米结构和性质的微观机理仍没有被揭示, 集中体现在如下三个方面: 1) 单层二维SnS纳米结构是否能够像石墨烯和二硫化钼一样可以从体材料中剥离出; 2) SnS的结构稳定性和带隙随层数变化的定量关系是怎样的; 3) 能否通过调控SnS纳米结构的厚度实现对其光学性质的调控, 例如调控其吸收峰在最佳的可见光范围. 为了回答上述三个问题, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统地研究了SnS晶体、纳米单层及多层的结构稳定性、电子结构与光学性质.

2 结构模型与计算方法

本文所有的计算均采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势方法的VASP^[20,21]软件计算完成. 在计算过程中, 交换关联能分别采用了广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[22]和局域密度近似(LDA)^[23], 平面波截断能设置为400 eV, 电子-离子间相互作用采用投影缀加平面波方法(PAW)来描述. SnS晶体和多层结构采用Monkhorst-Park方案对全布里渊区积分^[24], 积分网格分别为 $4 \times 12 \times 12$ 和 $1 \times 9 \times 8$. 在优化过程中, 能量收敛的标准为 10^{-4} eV, 且作用在每个原子上的Hellman-Feynman力小于 10^{-2} eV/Å.

SnS晶体是一种正交晶系的层状化合物半导体, 其空间群为Pnma, 实验晶格参数 $a = 11.80$ Å, $b = 3.98$ Å, $c = 4.33$ Å. 基于GGA-PBE泛函(LDA泛函), 优化的SnS晶格常数 $a = 12.15$ Å (11.68 Å), $b = 4.10$ Å (3.94 Å), $c = 4.46$ Å (4.29 Å). SnS的单层和多层纳米结构的构建基于优化的SnS晶体, 通过超原胞模型选取SnS层数范围在1—8层. 为了消除相邻晶胞之间的关联, 在层状的SnS纳米结构的垂直方向上加入了约10 Å的真空层.

3 结果与分析

3.1 单层硫化锡的结构稳定性与电子结构

鉴别单层SnS能否从块体中剥离出, 这取决于SnS层与层之间的结合强度 E_B . 为了计算出SnS

层间的结合能, 我们设计了一个简单的计算模型: 如图1(a)所示, 基于三层SnS纳米结构, 通过改变层间距使其逐渐分离成三个独立的SnS单层. 对于特定层间距 d 对应的结合能 E_b 可以通过如下公式计算:

$$E_b = (E_T - 3E_1)/2A, \quad (1)$$

其中, E_T 表示三层SnS体系的总能, E_1 表示单个SnS层的能量, A 表示横截面积.

图1(b)显示了两种赝势(GGA-PBE和LDA)对应的结合能 E_b 随层间距 d 的变化. 可以发现, 结合能 E_b 随层间距先减小后增大, 然后逐渐趋近于0. 层间的结合强度 E_B 定义为 E_b 的最小值与能量零点之间的差距. 结果显示基于LDA和GGA-PBE计算的SnS层间结合强度 E_B 分别为11 meV/Å²和13 meV/Å². 最近Bjorkman等^[25]报道了一些典型的层状结构材料, 如石墨、二硫化钼和六角氮化硼的层间结合强度(见表1), 发现剥离出稳定的二维体系层间结合强度 E_B 一般低于20 meV/Å². 对于SnS而言, 它的 E_B 值稍高于石墨(约10 meV/Å²), 但低于二硫化钼(约15 meV/Å²), 因此原则上SnS的单层二维结构应该可以通过机械剥离的方法得到.

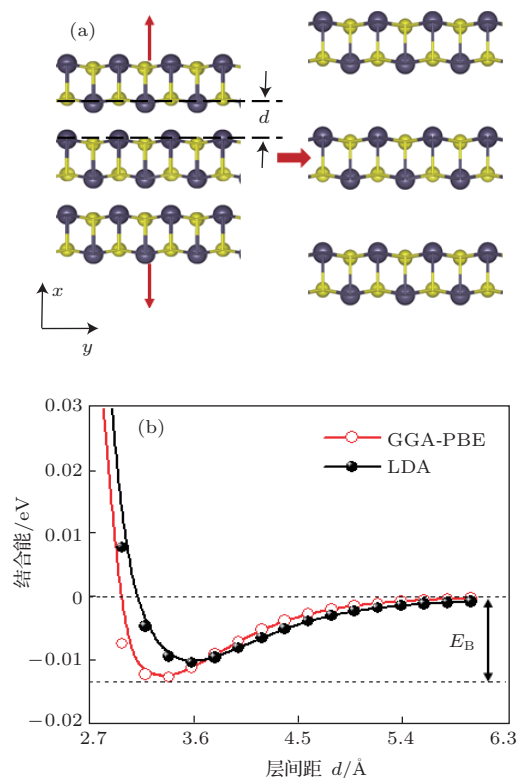


图1 (a) 硫化锡层间结合能的计算示意图; (b) 层间结合能随层间距 d 的变化关系

图2(a)给出的是单层SnS的能带结构. 在描述材料的电子GGA-结构方面, 由于GGA方法相对LDA能给出更准确的描述, 因此下面关于SnS电子结构的计算都基于PBE的结果. 如图2所示, 可以看出单层二维SnS纳米结构为间接带隙半导体, 其价带顶位于 Γ 点, 导带底位于高对称点 Γ 和 Z 之间, 带隙值为1.75 eV. 为了理解带边电子态的

起源, 计算了单层SnS总的态密度以及S和Sn原子的分态密度(见图2(b)—(d)). 单层SnS的价带主要来源于S的2p态和Sn原子的5s和5p态的贡献, 导带主要来源于S的2p态和Sn的5p态的贡献. 这些电子态出现在同一能量范围内, 表明了Sn-5s,5p和S-2p态之间的杂化, 这有利于Sn-S之间形成强的共价键关联.

表1 对比不同赝势条件下硫化锡和其他层状化合物(二硫化钼、石墨和六角氮化硼)层间相互作用强度 E_B (单位: meV/Å²)

赝势	硫化锡	二硫化钼 [25]	石墨 [25]	六角氮化硼 [25]
RPA	—	20.53	18.32	14.49
Vdw-DF2	—	18.9	18	9.52
LDA	11	13.65	9.9	11.2
PBE	13	18.9	14.4	15.4

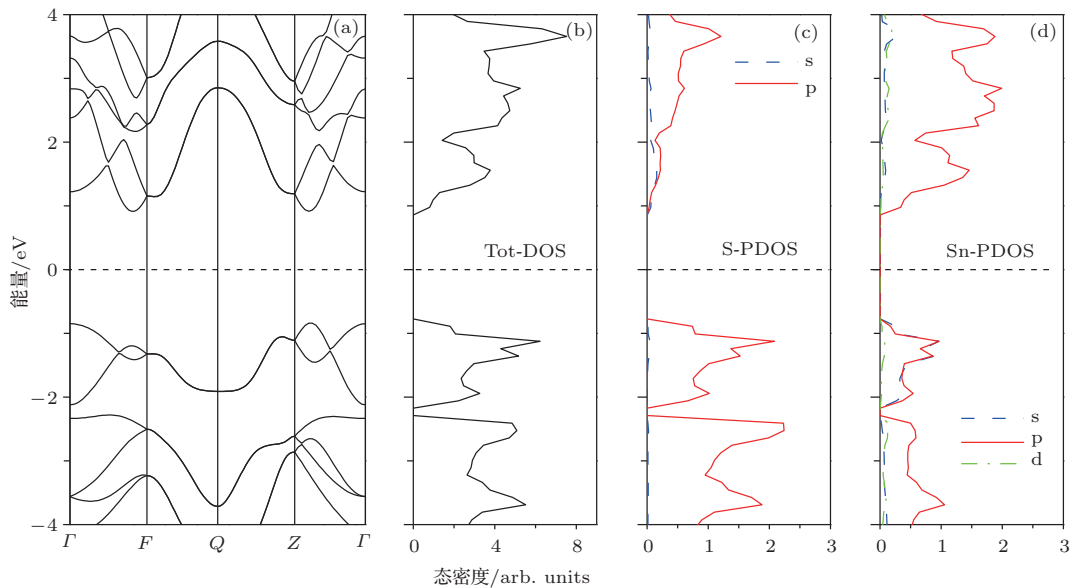


图2 (a) 单层SnS的能带结构; (b) 单层SnS总的态密度; (c) S原子部分态密度图; (d) Sn原子部分态密度图

3.2 尺寸效应对硫化锡稳定性和电子结构的影响

随着层数的增加, SnS的结构稳定性和电子结构因受量子限制效应和层间相互作用而变化. 我们首先调查SnS多层结构的稳定性随层数的变化趋势, SnS多层结构的稳定性通过它们的形成能 E_f 来判断, 其计算公式为

$$E_f = (E_{\text{tot}} - nE_{\text{SnS}})/n, \quad (2)$$

其中, E_{tot} 表示SnS纳米结构的总能量, E_{SnS} 表示SnS原子对在体材料中的能量, n 表示在SnS纳米结构中SnS原子对的数目. 当层数趋近于无穷大

时, 即在SnS体材料情况下, 其形成能为零.

图3显示了SnS多层结构的形成能随层数的变化关系, 可以发现形成能随层数的增加而逐渐减小. 例如, 单层SnS的形成能为75 meV/SnS, 而八层SnS的形成能减小为4 meV/SnS. 但是, SnS多层结构的形成能 E_f 并不与层数 l 呈现一个线性减小的关系, 而是呈现出反比例的关系, 即 $E_f = k/l^n$, 其中比例系数 k 为75 meV/SnS. 通过拟合计算形成能, 得到系数 $n = 1.2$, 即 $E_f = 75/l^{1.2}$ meV/SnS, 这个结果表明层间的相互作用有利于降低系统的总能. 因此合成单层或者层数比较少的SnS纳米结构, 需要降低SnS层间的相互作用, 例如可以通过

金属离子(Li或者Na)插层的方式^[26].

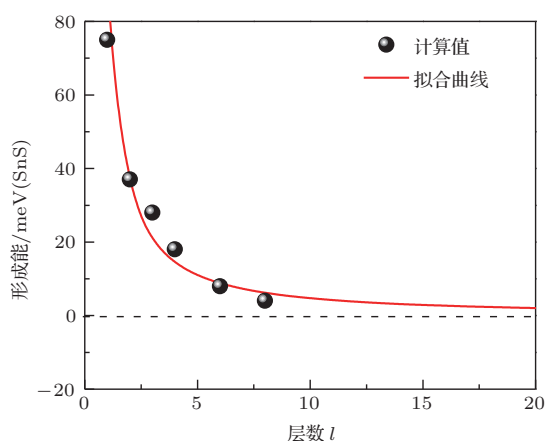


图3 硫化锡纳米结构的形成能随层数的变化关系

接下来研究SnS多层结构的电子结构. 图4显示了SnS块体、两层、四层和八层结构的能带结构, 可以发现不同层数的SnS在价带显示出比较类似的能带耗散, 并且价带顶都位于高对称点 T 和 Z 之间. 这不同于单层SnS的能带结构, 单层SnS的价带顶位于 Γ 点(见图1). 这源于单层SnS缺少层间的相互作用, 并且其对称性发生了变化. SnS多层结构和块体的导带底位于 T 和 F 点之间, 因此SnS块体和多层结构都为间接带隙半导体. 比较它们

的能带结构发现, 导带底的位置随着层数的减小逐渐上升, 这导致SnS带隙随层数的减小而增加. 例如, SnS两层、四层、八层和块体结构的带隙分别是1.45, 1.28, 1.14和0.91 eV. 为了描述SnS带隙与层数之间的关系, 通过如下公式拟合:

$$E_g(l) = E_g(\text{bulk}) + C/l^n, \quad (3)$$

其中, $E_g(l)$ 表示 l 层SnS的带隙, $E_g(\text{bulk})$ 表示SnS块体结构的带隙, C 和 n 为拟合参数.

基于GGA-PBE的计算值, 拟合得到 C 和 n 分别为0.84和0.6, 因此任意 l 层SnS的带隙可以表示为 $E_g(l) = E_g(\text{bulk}) + 0.84/l^{0.6}$, 相应的拟合曲线(实线)和计算值(圆点)显示在图5中. 尽管DFT方法在计算过程中会低估实验值, 例如计算的SnS块体带隙(0.91 eV)低于实验带隙(约1.1 eV)^[16,27], 但是在相同方法下证明带隙变化趋势是合理的^[28-30]. 因此, 拟合参数 C 和 n 值能够用于实验带隙的预测, 即代入SnS块体结构的实验带隙到方程(3), 可以得到 $E_g(l) = 1.1 + 0.84/l^{0.6}$, 相应的拟合曲线(虚线)也显示在图5中. 最近的实验研究报道了在11 nm厚度的SnS纳米带的带隙大约为1.3 eV^[17], 与我们预测在10层SnS多层结构的带隙(1.31 eV)非常一致.

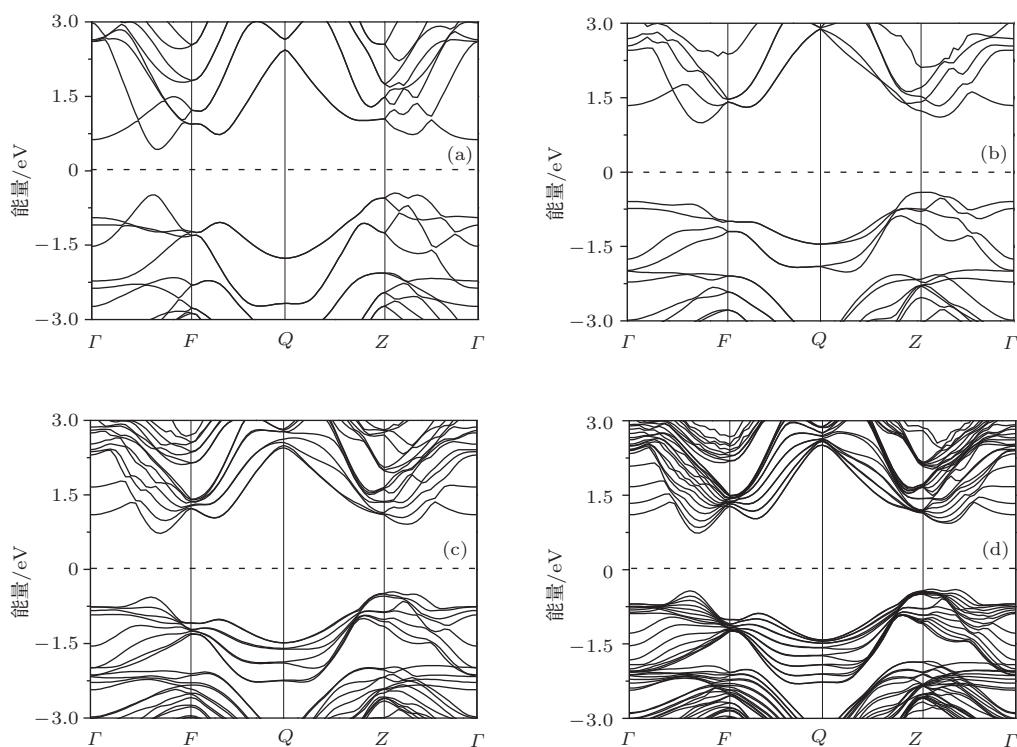


图4 硫化锡 (a) 晶体, (b) 双层, (c) 四层, (d) 八层结构的能带结构, 其中费米能级的位置为能量零点

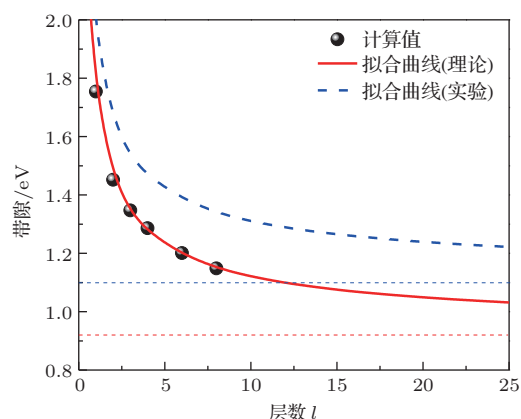


图5 硫化锡纳米结构的带隙随层数 l 的变化关系 其中圆点表示计算值, 实线表示基于计算值的拟合曲线, 虚线表示基于硫化锡实验带隙的拟合曲线, 水平的虚线表示 SnS 晶体的带隙位置

3.3 尺寸效应对硫化锡光学性质的影响

半导体的光学性质可以通过复介电常数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 计算得到, 与半导体自身的电子结构密切相关. 复介电常数代表了电磁波通过介质时介质对波的宏观响应, 其主要来自材料中电子的带内跃迁和带间跃迁, 一般来说带内跃迁只有在金属体系中显得重要. 对于半导体材料的光学性质计算可以只考虑带间跃迁, 对于特定频率 ω 的光吸收可以通过介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 来描述. 虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以通过求和积分所有发生电子跃迁的占据态和非占据态间的动量矩阵元得到, 计算公式为

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{c,v} \int_{\text{BZ}} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{cv}(K)|^2 \times \delta(E_c^K - E_v^K - \hbar\omega) d^3K, \quad (4)$$

式中 c 和 v 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $|M_{cv}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, C 为常数, ω 为角频率, E_c^K 和 E_v^K 分别为导带和价带上的本征能级. 介电常数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以通过 Kramer-Kronig 关系式求得. 由于 DFT 计算结果会低估实验带隙, 因此在计算光学性质的过程中采用了剪刀算符对带隙进行了修正^[31–33], 剪刀算符由计算带隙和实验带隙的差值所决定.

图6显示了 SnS 块体、单层和四层结构的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 a , b 和 c 轴三个方向上的分量, 可以发现 $\varepsilon_2(\omega)$ 在三个极化方向上显示出明显的各向异性. 在光子的能量范围 0—12 eV 内, 沿极化 a 轴方向 (图6(a)) SnS 块体的两个主要吸收峰 p_1 和 p_2 分别出现在 2.3 eV 和 3.9 eV, 这两个吸收峰主要

起源于 Sn-5s, 5p 和 S-2p 轨道之间的电子跃迁. 相比块体结构, SnS 单层和四层结构的吸收峰发生了明显的蓝移, 例如在四层 SnS 结构中, 两个吸收峰 p_1 和 p_2 分别出现在 3.5 eV 和 5.7 eV. 吸收峰的蓝移主要起源于价带的 Sn-5s, 5p 和 S-2p 态向低能方向移动, 而导带的相应的电子态向高能方向移动, 这使得电子跃迁所对应吸收峰的能量值相应增加. 并且在单层的 SnS 结构中, 只存在一个主要的吸收峰 (约 8.6 eV). 这一方面是因为量子尺寸效应导致 SnS 的能带结构随层数的减小而发生移动, 并伴随着带隙的增加; 另外一方面是层数的减小导致块体性质逐渐丧失, 因此在单层的 SnS 结构中只存在一个主要的吸收峰. 相比 a 轴极化方向, SnS 块体 $\varepsilon_2(\omega)$ 的两个吸收峰在另外两个极化方向显示稍微的蓝移 (见图6(b)和6(c)), 两个峰位 p_1 和 p_2 分别出现在约 2.5 eV 和约 4.0 eV 吸收峰. 吸收峰位置差别主要是由于 SnS 晶体结构的各向异性所致. 电子结构的计算显示 Sn 和 S 的 p_y 和 p_z 轨道的主要峰位相比 p_x 轨道在价带和导带都显示了稍微的移动, 从而导致吸收峰在 b 和 c 轴相比 a 轴出现稍微的蓝移. 在 b 和 c 轴极化方向上, 由于受量子尺寸效应的影响, SnS 介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 的两个吸收峰随层数的减小也发生了明显的蓝移, 例如 p_1 峰的位置在四层 SnS 结构中出现在约 3.5 eV, 而在单层 SnS 结构中出现在约 4.0 eV. 根据能量-波长换算关系, 从块体材料到单层纳米结构 SnS 的光学吸收能够实现在 490—300 nm 范围内可调, 因此 SnS 材料可以通过调控改变其层数来调控其光学性质.

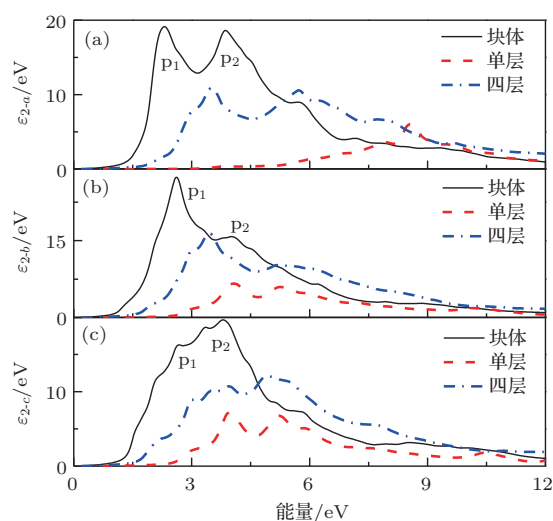


图6 硫化锡晶体、单层和四层结构的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 (a) a 轴, (b) b 轴和 (c) c 轴三个极化方向上的分量, 光子的能量范围取在 0—12 eV

4 结 论

本文通过第一性原理方法系统地研究SnS块体、单层和多层结构的稳定性、电子结构和光学性质. GGA和LDA的计算结果显示, SnS层间结合强度大约为11—13 meV/Å², 其值与石墨烯和二硫化钼材料相当, 证明单层的二维SnS纳米结构可以通过机械剥离的方法得到, 这为实验上合成单层SnS纳米结构提供了理论依据. 电子结构的计算表明, SnS块体和纳米结构都显示出间接带隙的特征. 随着层数的减小, SnS由于受到量子尺寸效应和层间相互作用的影响, 其稳定性逐渐减弱, 而带隙逐渐增加. 并且基于计算值拟合得到带隙随层数变化曲线与实验报道的带隙相一致. 由于半导体材料的光学性质受制于电子结构, 因此通过改变SnS材料的层数可以调控其光学性质. 计算结果表明SnS材料主要的光学吸收峰主要起源于Sn-5s, 5p和S-2p轨道之间的电子跃迁. 并且随SnS结构从块体变化到单层, 其光学吸收峰出现明显的蓝移. 本文的结果将对SnS材料在光电器件方面的应用提供指导和理论基础.

参考文献

- [1] Jiang T, Cheng X A, Jiang H M, Lu Q S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107305 (in Chinese)[江天, 程湘爱, 江厚满, 陆启生 2011 物理学报 **60** 107305]
- [2] Zhou C L, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5777 (in Chinese)[周春兰, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2010 物理学报 **59** 5777]
- [3] Tian X N, Zhang X R, Zhang H J, Han D J, Batignani G 2004 *Acta Photon. Sin.* **33** 838 (in Chinese)[田晓娜, 张秀荣, 张海君, 韩德俊, Batignani G 2004 光子学报 **33** 838]
- [4] Xu Z J, Li K Y, Sun Z P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 066801 (in Chinese)[薛振杰, 李葵英, 孙振平 2013 物理学报 **62** 066801]
- [5] Mitzi D B, Yuan M, Liu W, Kellock A J, Chey S J, Gignac L, Schrott A G 2009 *Thin Solid Films* **517** 2158
- [6] Wada T, Hashimoto Y, Nishiwaki S, Satoh T, Hayashi S, Negami T, Miyake H 2001 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **67** 305
- [7] Hickey S G, Waurisch C, Rellinghaus B, Eychmüller A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14978
- [8] Antunez P D, Buckley J J, Brutchey R L 2011 *Nanoscale* **3** 2399
- [9] Jayalakshmi M, Mohan R M, Choudary B M 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 1119
- [10] Zhang Y J, Lu J, Shen S L, Xu H R, Wang Q B 2011 *Chem. Commun.* **47** 5226
- [11] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [12] Song X F, Hu J L, Zeng H B 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2952
- [13] Ataca C, Ciraci S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 13303
- [14] He M C, Zhao J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016802
- [15] Deng Z T, Han D R, Liu Y 2011 *Nanoscale* **3** 4346
- [16] Deng Z T, Cao D, He J, Lin S, Lindsay S M, Liu Y 2012 *ACS Nano* **6** 6197
- [17] Vidal J, Lany S, Avezac M, Zunger A, Zakutayev A, Francis J, Tate J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 032104
- [18] Parker D, Singh D J 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 083712
- [19] Tritsarlis G A, Malone B D, Kaxiras E 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 233507
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [21] Lou J Y, Jiang X S, Xu T J, Liang D L, Jiao F J, Gao L 2012 *Rare Metals* **31** 507
- [22] Perdew J P, Burke K, Wang Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16533
- [23] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Björkman T, Gulans A, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 235502
- [26] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, Strano M S, Coleman J N 2013 *Science* **340** 1226419
- [27] Rajagopalan M, Kalpana G, Priyamvada V 2006 *Bull. Mater. Sci.* **29** 25
- [28] Shu H B, Cao D, Liang P, Jin S Z, Chen X S, Lu W 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17928
- [29] Ng M F, Sullivan M B, Tong S W, Wu P 2011 *Nano Lett.* **11** 4794
- [30] Zhao X Y, Wei C M, Yang L, Chou M Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 236805
- [31] Liu Y, Shu H B, Liang P, Cao D, Chen X S, Lu W 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 094308
- [32] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese)[张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [33] Guan L, Liu B T, Li X, Zhao Q X, Wang Y L, Guo J X, Wang S B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 482 (in Chinese)[关丽, 刘保亭, 李旭, 赵庆勋, 王英龙, 郭建新, 王书彪 2008 物理学报 **57** 482]

Quantum confinement effect on electronic and optical properties of SnS^{*}

Wu Qiong Liu Jun Dong Qian-Min[†] Liu Yang Liang Pei Shu Hai-Bo

(College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 5 November 2013; revised manuscript received 29 November 2013)

Abstract

The structural stabilities, electronic and optical properties of SnS bulk, monolayer, and multilayers are systematically studied by using the first-principles calculations within the density-functional theory. Our calculated results indicate that monolayer SnS can be exfoliated from its bulk, and the process is similar to the fabrication of graphene. With the reduction of layer number, the structural stabilities of SnS nanostructures become weak and their band gaps increase due to the quantum confinement effect and the layer interactions. Therefore, the optical properties of SnS can be controlled by adjusting the layer number due to the fact that the optical properties of materials depend on their electronic structures. The main optical absorption peaks of SnS bulk and nanostructures originate from the electron transitions among the orbitals of Sn-5s, 5p and S-2p. Moreover, the optical absorption peaks of SnS show obvious blue shift when SnS structure transforms from its bulk to monolayer. The present study will contribute to the application of SnS materials in the solar cells.

Keywords: density functional theory, SnS, electronic structure, optical property

PACS: 71.15.Mb, 68.25.bg, 78.20.-e

DOI: [10.7498/aps.63.067101](https://doi.org/10.7498/aps.63.067101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61006051, 61177050), the College students in Zhejiang province science and technology innovation activities plan, China (Grant No. 2013R409016), and the Science and Technology Department of Zhejiang Province Public Technology Research Project of China (Grant No. 2013C31068).

[†] Corresponding author. E-mail: qmdong@cjl.u.edu.cn