

单层 SbAs 和 BiSb 的表面修饰调控

袁俊辉 谢晴兴 余念念 王嘉赋

Effects of surface regulation on monolayers SbAs and BiSb

Yuan Jun-Hui Xie Qing-Xing Yu Nian-Nian Wang Jia-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 217101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.217101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS₂

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

Cr,Mo,Ni 在 γ -Fe(C) 中的键合性质及对相结构稳定性的影响

The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk γ -Fe(C)

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

稀土 (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 磁性及光催化活性的第一性原理研究

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE(La/Ce/Pr/Nd) doping anatase TiO₂

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

单层SbAs和BiSb的表面修饰调控*

袁俊辉 谢晴兴 余念念[†] 王嘉赋[‡]

(武汉理工大学理学院, 武汉 430070)

(2016年5月28日收到; 2016年7月14日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了V族二维层状材料SbAs和BiSb在全氢化和全氟化后体系的晶体结构、稳定性和电子结构. 计算结果表明, 全氢化后SbAs和BiSb由buckled结构转变为准平面结构, 而全氟化后则转变为low-buckled结构. 同时, 本征、全氢化和全氟化的SbAs和BiSb均具有很好的稳定性, 具备实验合成的可能性. 电子结构的分析表明, 全氢化和全氟化后SbAs和BiSb均由宽带隙半导体转变为窄带隙的直隙半导体, 且其能带结构仍具有很好的线性色散. 通过对准平面和low-buckled结构SbAs和BiSb电子结构的进一步分析, 揭示了全氢化和全氟化后体系能带变化的原因. 在h-BN衬底上的计算结果显示, 由于两者间的弱耦合作用, 使得全氢化和全氟化SbAs的直隙半导体特征得以保留, 表明其在未来光电子设备等领域中具有广泛的应用前景.

关键词: V族二维材料, 第一性原理计算, 表面修饰, 电子结构

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.65.217101

1 引言

二维材料由于具有原子层厚度和独特的形貌等, 使其往往具有不同于块体材料的性质, 如石墨烯能带中的狄拉克锥(Dirac cone)、单层MoS₂能带的直隙特征等, 这些物理特性使得二维材料在电子器件、光学设备等方面有着潜在的应用^[1,2]. 由于不同应用领域对材料有不同的性能需求, 因此在制备成电子器件之前需要对二维材料的性质进行有选择性的调控^[3]. 当前电子结构调控方式主要有掺杂调控、空位调控、修饰调控、基底调控、电场调控和应力调控等^[4-7]. 在修饰调控中, 表面氢化和卤化是一种调控二维层状材料电子结构的有效方式, 如通过对石墨烯进行氢化可以打开其带隙并获得一种新的二维材料, 即石墨烷^[8], 硅烯在表面被卤化(F, Cl, Br, I)后会由狄拉克半金属转变为宽带隙半导体且带隙值接近常用沟道材料的带隙, 从而使得卤化硅烯是场效应晶体管中沟道材料的理想

替换材料等^[9].

近来, 基于第一性原理计算一类新的二维层状宽带隙半导体材料, 砷烯和锑烯被成功预测, 继黑磷之后掀起了V族二维材料新一轮新的研究热潮^[10]. 当前的理论研究表明, 砷烯和锑烯可能具有两种稳定结构, 一种是类硅烯或锗烯的buckled结构, 一种是类黑磷的puckered结构^[11,12]. Buckled结构的单层砷烯和锑烯是间接带隙半导体, 利用HSE06杂化泛函计算得到的带隙值可达2.49和2.28 eV, 使其在光学设备和电子器件中具有广泛的应用前景^[10]. 而令人惊奇的是, 当利用氢对砷烯进行表面修饰时, 发现半氢化后砷烯是准平面磁体, 而全氢化的砷烯则由宽带隙半导体转变为狄拉克材料, 在K点处形成了狄拉克锥(在全氢化蓝磷中也出现过相同的情况^[13]), 并在引入自旋-轨道耦合效应后会打开约193 meV的带隙^[14,15]. 在卤化后的砷烯和锑烯中也得到了类似的结果, 这些研究表明氢化和卤化对V族二维层状材料的电子结

* 国家自然科学基金(批准号: 11504281)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2016-zy-067)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: niannianyu@whut.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: jasper@whut.edu.cn

构具有很好的调控作用^[16,17]. 而第V主族除单元素形成的层状材料外, 还具有多种同族元素结合形成的二元化合物, 如砷化锑(SbAs)、锑化铋(BiSb)等^[18]. 砷烯和锑烯等的成功预测, 使得同样具有二维层状结构的SbAs和BiSb也值得研究探讨.

同时, 也有研究表明, 表面修饰后可能提高材料的稳定性, 特别是对于体系中有未饱和键的情况^[19]. 虽然声子谱计算表明SbAs和BiSb在理论上是能够稳定存在的, 但是要在实验上成功合成还有不少困难, 如果能够通过引入表面修饰使得SbAs和BiSb的结构稳定性提高, 无疑会有利于实验的合成与探索. 因此, SbAs和BiSb的表面修饰研究无论是对于理论研究还是实验制备都具有重要的意义. 综上所述, 本文基于密度泛函理论研究了全氢化 (fully hydrogenated, fH) 和全氟化 (fully fluorinated, fF) 对V族二维层状材料SbAs和BiSb几何结构、稳定性和电子结构的影响. 其中全氢化和全氟化的SbAs和BiSb在文中分别记作fH-SbAs, fH-BiSb, fF-SbAs和fF-BiSb.

2 计算方法

使用基于密度泛函理论的第一性原理 (Vienna *ab-initio* simulation package, VASP)^[20] 软件包完成计算. 选择广义梯度近似平面波赝势方法, 结

合Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联势^[21], 原子实和价电子之间的相互作用通过缀加投影波赝势来描述^[22]. 文中所涉及的组成元素的电子构型分别为H-1s¹, F-2s²2p⁵, As-4s²4p³, Sb-5s²5p³和Bi-6s²6p³. 计算采用的平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 500$ eV, 离子收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom, 作用在每个原子上的最大受力小于0.01 eV/Å, 布里渊区的积分采用Monkhorst-Pack^[23]特殊K点对全布里渊区求和, 优化时布里渊区的K点网格选取 $15 \times 15 \times 3$, 性质计算时的K点网格则选取 $39 \times 39 \times 7$. 同时为了不考虑分子层间的相互作用, 文中真空层选取为20 Å.

3 结果与讨论

3.1 几何结构和稳定性

结构弛豫后本征、全氢化和全氟化的SbAs和BiSb的晶体结构如图1所示. 单层SbAs和BiSb由相连的褶皱六元环组成, 最近邻和次近邻的As和Sb (或Sb和Bi) 原子形成变形的四面体, 其晶体结构如图1(a)和图1(b)所示. 全氢化和全氟化的SbAs和BiSb的晶体结构如图1(c)和图1(d)所示. 从图1可以看出, 在表面修饰前后SbAs和BiSb的几何结构发生了很大变化. 为具体分析此过程中SbAs和BiSb的结构变化, 表1列出了结构优化后

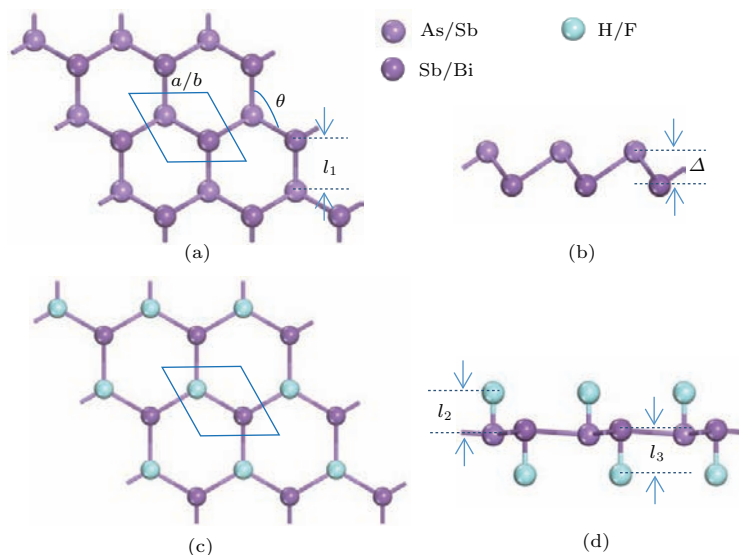


图1 (网刊彩色) 结构弛豫后单层SbAs, BiSb和fX-M ($X = \text{H, F}; M = \text{SbAs, BiSb}$) 的晶体结构 (a) SbAs和BiSb的俯视图; (b) SbAs和BiSb的侧视图; (c) fX-M ($X = \text{H, F}; M = \text{SbAs, BiSb}$) 的俯视图; (d) fX-M ($X = \text{H, F}; M = \text{SbAs, BiSb}$) 的侧视图

Fig. 1. (color online) Crystal structure of optimized monolayers SbAs, BiSb and fX-M ($X = \text{H, F}; M = \text{SbAs, BiSb}$): (a) Top view of SbAs and BiSb; (b) side view of SbAs and BiSb; (c) top view of fX-M ($X = \text{H, F}; M = \text{SbAs, BiSb}$); (d) side view of fX-M ($X = \text{H, F}; M = \text{SbAs, BiSb}$).

本征 SbAs, BiSb 和 fX-M ($X = \text{H, F}$; $M = \text{SbAs, BiSb}$) 的几个主要结构参数和带隙值, 其中 Δ 为优化后砷烯 (锑烯) 层的 buckling 值, l_1 为相邻 As—Sb (或 Sb—Bi) 键长, l_2 和 l_3 为 As(Sb 或 Bi) 原子与其修饰原子之间的键长, θ 为优化后面内原子间的夹角, 所有参数均在图 1 中做了标注.

从表 1 可以看出, 本征 SbAs 和 BiSb 都具有较大的 Δ , 分别为 1.517 和 1.690 Å, 对应的键角则分别为 91.480° 和 90.878°. 当全氢化和全氟化后, 体系的几何结构发生了很大改变. 全氢化后, 其 Δ 分别由 1.517 和 1.690 Å 减小为 0.057 和 0.073 Å, 对应的键角分别为 119.960° 和 119.945°, 非常接近 120°. 即在全氢化后, SbAs 和 BiSb 从 buckled 结构转变为准平面 (quasi-planar) 结构, 也意味着 fH-SbAs 和 fH-BiSb 与石墨烯 ($\Delta = 0$ Å)^[24] 具有相似的几何结构. 同时我们还注意到, 在此变化过程中 SbAs 和 BiSb 的晶格常数分别从 3.866 和 4.236 Å 增大到 4.952 和 5.396 Å, 增大 28.1% 和 27.3%, 但此时 Sb—As 和 Bi—Sb 的键长仅从 2.700 和 2.973 Å 增大到 2.860 和 3.117 Å, 增大 5.9% 和 4.8%, 两者变化差距如此之大主要是源于全氢化后 SbAs 和 BiSb 的 Δ 的变化. 同时键长变化较小, 也表明

在此变化过程中 Sb—As 和 Bi—Sb 的键能变化较小, 无疑有利于体系的稳定. 相比于全氢化的结果, 全氟化后 SbAs 和 BiSb 则从 buckled 结构转变为 low-buckled 结构, 其 Δ 分别为 0.203 和 0.345 Å, 大于全氢化时的结果, 略小于硅烯的 Δ (0.44 Å)^[24]. 相应地, 其键角、键长和晶格常数等都较全氢化时对应的结果更小 (见表 1). 与全氢化的结果相似, 全氟化前后 SbAs 和 BiSb 的晶格常数分别增大 25.2% 和 23.9%, 对应的键长增大 3.8% 和 2.6%. 从表面修饰前后体系的晶格常数和键长的变化结果可以初步预测氟化相比于氢化更稳定. 从表 1 还可以看出, 周期数越大的原子与 H 或 F 结合时的键长越大, 如 fH-SbAs 中 As—H 键长小于 Sb—H 键长 (1.537 Å < 1.732 Å), 这主要是由于不同原子之间的原子半径不同所致. 同时还注意到, 不同体系中相同的两种原子间形成的键长也不一致, 如 fF-SbAs 中 Sb—F 键长为 1.960 Å, 而在 fF-BiSb 中 Sb—F 键长则为 1.993 Å. 此结果表明, 虽然 SbAs 和 BiSb 都是第 V 主族同族元素构成的化合物, 且两者具有相似的外围电子组态 (s^2p^3), 但是其相互之间的影响并不一致.

表 1 SbAs, BiSb 和 fX-M ($X = \text{H, F}$; $M = \text{SbAs, BiSb}$) 优化后的结构参数和带隙值

Table 1. Structural parameters and energy gap (E_g) of optimized SbAs, BiSb and fX-M ($X = \text{H, F}$; $M = \text{SbAs, BiSb}$).

体系	晶格常数/Å	Δ /Å	θ /(°)	l_1 /Å	l_2 /Å	l_3 /Å	E_g /eV
SbAs	3.866	1.517	91.480	2.700	—	—	1.489
BiSb	4.236	1.690	90.878	2.973	—	—	0.984
fH-SbAs	4.952	0.057	119.960	2.860	1.537	1.732	0.337
fH-BiSb	5.396	0.073	119.945	3.117	1.738	1.820	0.434
fF-SbAs	4.842	0.203	119.481	2.803	1.830	1.960	0.358
fF-BiSb	5.251	0.345	118.734	3.052	1.993	2.052	0.230

对于新型二维材料, 其稳定性和实验上的可行性是一个重要的性质, 而声子谱计算能够反映体系是否存在声子软化, 从而提供一个标准来判断结构的稳定性. 单层 SbAs, BiSb 和 fX-M ($X = \text{H, F}$; $M = \text{SbAs, BiSb}$) 的声子谱计算结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 6 个体系的声子谱中均没有虚频, 表明这 6 种结构都具有很好的动力学稳定性. 氢化和氟化实质是 H 和 F 吸附在 SbAs 和 BiSb 表面上的一个化学反应. 声子谱的计算结果表明全氢化和

全氟化的 SbAs 和 BiSb 均表现出很好的动力学稳定性, 但是氢化和卤化之间的相对稳定性强弱并不确定. 为了确定全氢化和全氟化 SbAs 和 BiSb 形成的相对难易程度, 我们计算了体系的形成能. 在这里我们定义形成能 E_f 为^[25]

$$E_f = E(A-X) - n_A E(A) - n_X E(X), \quad (1)$$

式中, $E(A)$ 和 $E(A-X)$ 是 SbAs (BiSb) 和 X ($X = \text{H, F}$) 原子修饰后 SbAs (BiSb) 平均每个原子的能量; $E(X)$ 是每个吸附原子的能量; n_A 和 n_X 是相

应原子的摩尔分数. 此时 E_f 得到的值越小, 体系越容易形成. 基于 (1) 式可得到全氢化和全氟化的 SbAs 和 BiSb 的形成能, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 无论是全氢化还是全氟化, 计算得到的形成能都为负值, 表明当 H 和 F 吸附在 SbAs 和 BiSb 表面

时是放热反应, 即全氢化和全氟化后 SbAs 和 BiSb 的结构更为稳定. 同时, fH-SbAs 和 fH-BiSb 具有更高的形成能, 表明相比于全卤化, 全氢化更难实现. 因此, 我们预测在实验中 SbAs 和 BiSb 的氟化相比于氢化更容易实现.

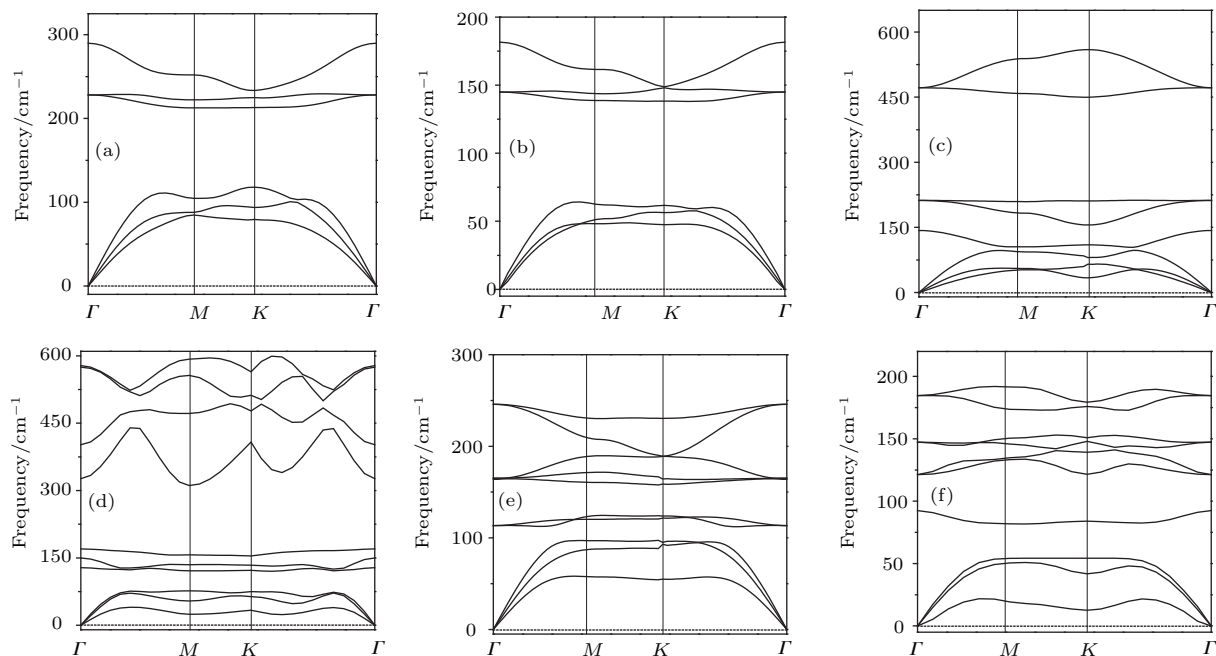


图2 单层 SbAs, BiSb 和 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 的声子谱计算结果 (a) SbAs; (b) BiSb; (c) fH-SbAs; (d) fH-BiSb; (e) fF-SbAs; (f) fF-BiSb

Fig. 2. Phonon dispersion of monolayers SbAs, BiSb and fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$): (a) SbAs; (b) BiSb; (c) fH-SbAs; (d) fH-BiSb; (e) fF-SbAs; (f) fF-BiSb.

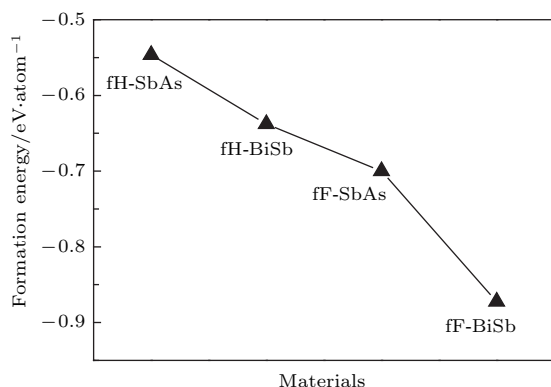


图3 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 的形成能计算结果

Fig. 3. Formation energies of fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$).

3.2 电子结构

图 4 给出了单层 SbAs 和 BiSb 的能带结构和电子态密度, 为了更加直观, 图中只给出了费米能级 (0 eV 处为费米能级) 附近 (-6—6 eV) 的能带结构. 从能带结构可以看出, 单层 SbAs 和 BiSb

均为半导体材料, 其中 SbAs 的价带顶位于 Γ 点, 导带底位于 Γ 至 M 方向上, 即 SbAs 为间接半导体 (图 4(a)), 而 BiSb 的价带顶和导带底均位于 Γ 点, 即 BiSb 为直接半导体 (图 4(b)), 计算所得带隙值分别为 1.489 和 0.984 eV. 能带特征表明 SbAs 和 BiSb 是良好的半导体材料, 在光学器件等领域具有应用前景. 从电子态密度 (图 4(c) 和图 4(d)) 可以看出: 在较浅能级区域和导带部分, 其主要是由 p 轨道贡献; 而在价带顶的位置则主要是由 p_x 和 p_y 轨道, 导带底的位置则是 s, p_x , p_y 和 p_z 轨道共同贡献. 从电子态密度的整体分布可以看出, SbAs 和 BiSb 的杂化方式为 sp^2 杂化和 sp^3 杂化的混合杂化 (其中以 sp^3 杂化为主), 与锑烯中的杂化方式相同 [12]. 两种混合杂化共同决定体系的电子结构和物理性质, 而在其中又以 p 轨道成分的影响最为突出. 同时, 虽然两种元素相同轨道的分布趋势一样, 但是其具体的贡献强度并不一致, 这与单一元素形成的砷烯和锑烯等中的结果明显不同, 体现出不同原子间的差异.

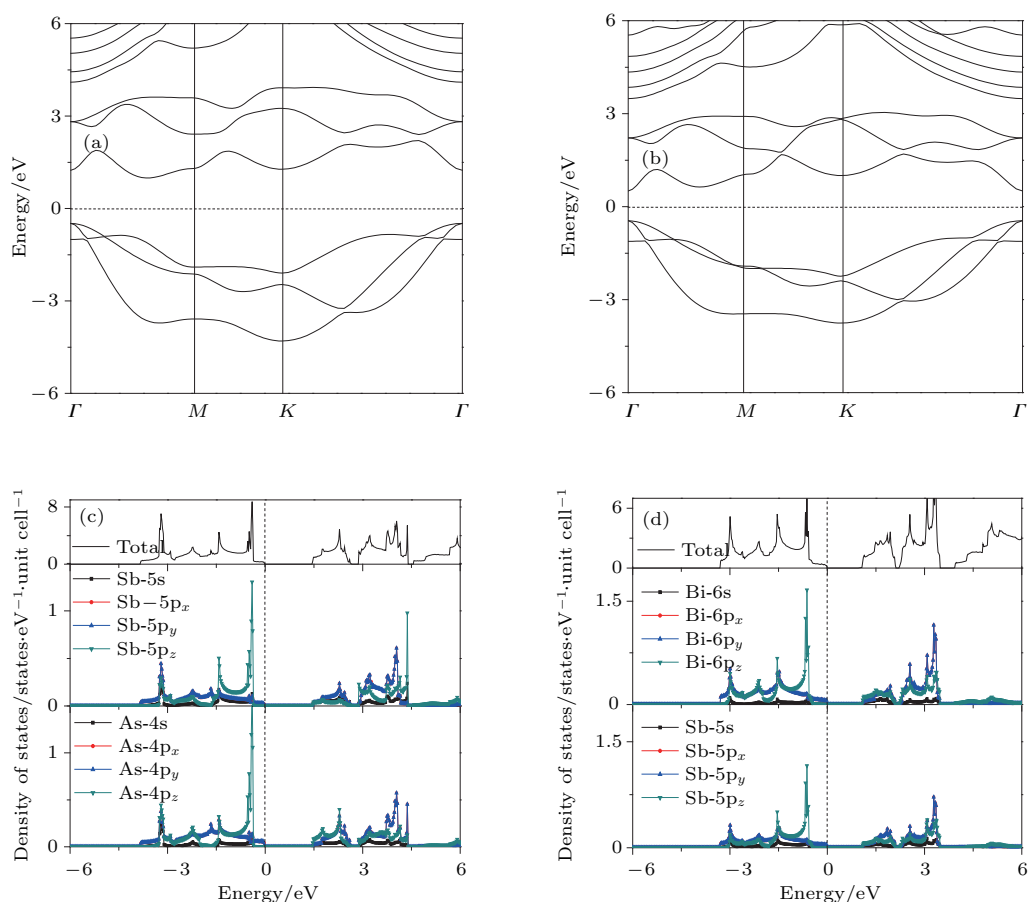


图4 (网刊彩色) SbAs 和 BiSb 的能带结构和态密度 (a) SbAs 能带结构; (b) BiSb 能带结构; (c) SbAs 态密度; (d) BiSb 态密度

Fig. 4. (color online) Band structure and density of states (DOS) of SbAs and BiSb: (a) Band structure of SbAs; (a) band structure of BiSb; (c) DOS of SbAs; (d) DOS of BiSb.

由之前的几何结构分析可知,全氢化和全氟化后的SbAs和BiSb在结构上发生了很大变化,结构的改变必将导致其电子结构发生改变,我们将 $fX-M$ ($X = H, F$; $M = \text{SbAs, BiSb}$)的能带结构示于图5中。从能带图($-7 \sim -4$ eV, 0 eV为费米能级)可以看出, $fX-M$ ($X = H, F$; $M = \text{SbAs, BiSb}$)的价带顶和导带底均位于 K 点,即全氢化和全氟化使SbAs和BiSb从宽禁带半导体转变为窄禁带的直隙半导体,且此时对 $fH\text{-SbAs}$, $fF\text{-SbAs}$, $fH\text{-BiSb}$ 和 $fF\text{-BiSb}$ 计算得到的带隙值分别为 0.337 , 0.358 , 0.434 和 0.230 eV (表1),远小于未表面修饰时的结果,表明表面修饰可以有效调控体系的电子结构。同时从能带的形态可以看出,四个体系都在 K 点附近形成锥状能带,其切线相交在费米面且在有限区域内其能带具有很好的线性色散,这表明 $fX-M$ ($X = H, F$; $M = \text{SbAs, BiSb}$)将具有较高的载流子迁移率。良好的半导体特性和较高的载流子迁移率将使得 $fX-M$ ($X = H, F$; $M = \text{SbAs, BiSb}$)在

光学材料和电学设备等领域具有重要的应用价值。同时从图5还可以看出,全氢化与全氟化后体系的能带结构具有明显的差异:全氢化后体系能带结构较为简单,且比较分散(能级局域性不强);但当全氟化时,其能带结构变得更为复杂,尤其是引入很强的局域化能级(图5(c)和图5(d))。

为具体分析不同原子中各原子轨道的成键和贡献情况,图6给出了 $fX-M$ ($X = H, F$; $M = \text{SbAs, BiSb}$)的电子态密度图。从图6(a)和6(b)可以看出, $fH\text{-SbAs}$ 和 $fH\text{-BiSb}$ 中 $H-1s$ 轨道主要在较高能级区域才有贡献,在费米能级附近没有贡献。同时在较高能级区域 $H-1s$ 轨道与被修饰原子的 p_z 轨道形成较强的轨道杂化,体现了 H 对被修饰原子的钝化作用。在 $fH\text{-SbAs}$ 的SbAs层中,As和Sb的 $4p_x$ 与 $5p_x$, $4p_y$ 与 $5p_y$ 轨道形成很强的轨道杂化,但由于不同原子间的电负性等差异使得两者在同一区域内的相对强度并不一致,与未修饰时SbAs中的情形相似(图4(c)和图6(a)),在 $fH\text{-BiSb}$ 中的

情形与此也相似(图6(b)). 同时, 我们注意到, 在靠近费米能级附近(-3.0 — 2.0 eV) fH-SbAs和fH-BiSb的态密度主要由 p_x 轨道与少量的s和 p_y 轨道

共同贡献, 而 p_z 轨道则几乎没有贡献, 与SbAs和BiSb中的情形相差很大, 再次表明氢化对体系电子结构的调控作用.

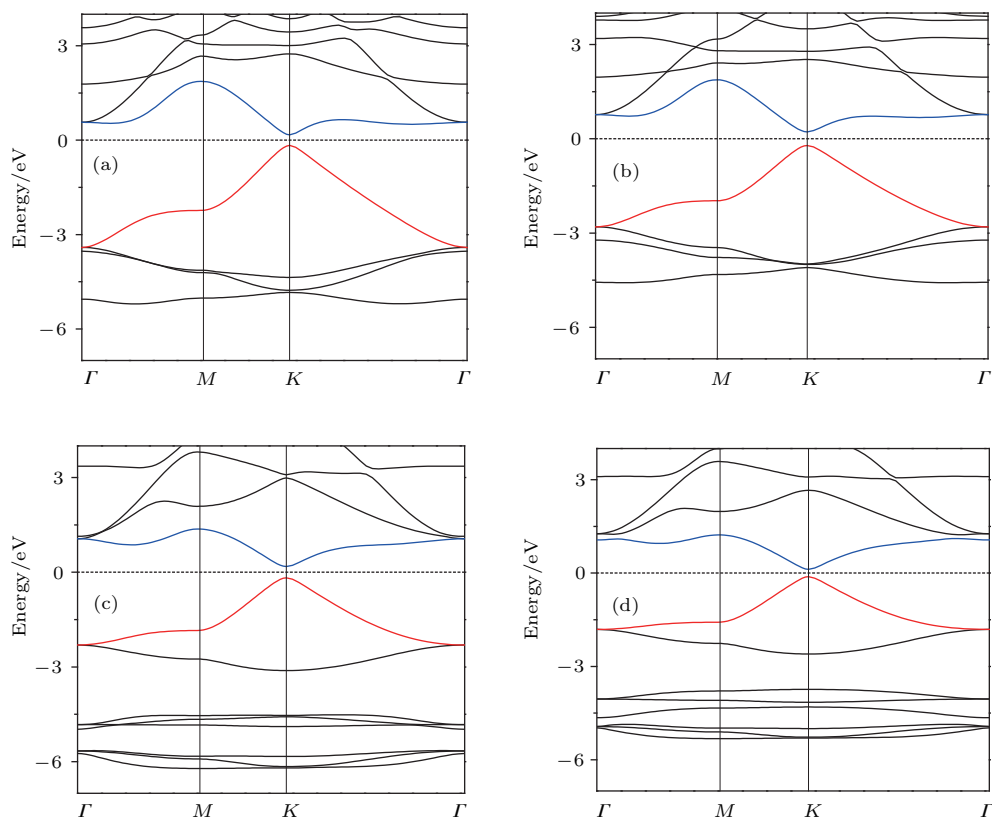


图5 (网刊彩色) fX-M ($X = \text{H}, \text{F}$; $M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 的能带结构 (a) fH-SbAs; (b) fH-BiSb; (c) fF-SbAs; (d) fF-BiSb

Fig. 5. (color online) Band structure of fX-M ($X = \text{H}, \text{F}$; $M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$): (a) fH-SbAs; (b) fH-BiSb; (c) fF-SbAs; (d) fF-BiSb.

相比于氢化的情形, 氟化后fF-SbAs和fF-BiSb的态密度则更加复杂(图6(c)和图6(d)). 但同样在较深能级区域F-2 p_z 轨道与被修饰原子的 p_z 轨道发生较强的轨道杂化, 同时由于F的 p 轨道局域性较强, 使得在此区域内形成较强的局域化能级, 与之前的能带分析结果相同. 与氢化时相似, 在fF-SbAs和fF-BiSb体系中F原子的s和 p 轨道均在费米能级附近没有贡献, 体系在费米能级附近的性质主要取决于SbAs和BiSb层, 其中主要贡献是V族原子的 p_x 轨道, 与氢化时相似. 但与氢化有所差异的是, 在氟化后体系的导带部分(约1 eV左右)中 p_z 轨道的成分明显高于氢化时的情形, 表明氟化后体系中具有相比于氢化更为丰富的电子结构.

虽然氢化和氟化后体系的电子结构有差异, 但是都表明无论是H还是F原子对于费米能级附近

的电子结构均没有贡献, 其电子结构仍然主要取决于SbAs和BiSb中V族原子的 p 轨道, 其中影响最大的是 p_z 轨道, 表明H和F对体系的钝化作用主要是对V族原子 p_z 轨道的钝化.

为考察fX-M ($X = \text{H}, \text{F}$; $M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 带隙的来源, 这里以fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 为例, 去氢(氟)后准平面(或low-buckled)结构SbAs的电子结构如图7所示. 从能带结构图中可以看出, 准平面(或low-buckled)的SbAs中具有两个有隙的锥, 一个由 p_z 轨道构成, 一个由s, p_x 和 p_y 轨道构成. 且其中的每一个轨道都由As和Sb的对应共同轨道构成, 但是由于Sb和As原子之间电负性和原子半径等的差异, 使得相同的轨道中Sb和As的贡献具有差异. 从fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 对应的电子态密度可知, 在费米面附近的态密度主要由s, p_x 和 p_y 轨道贡献, 即全氢化和全氟化后, 体

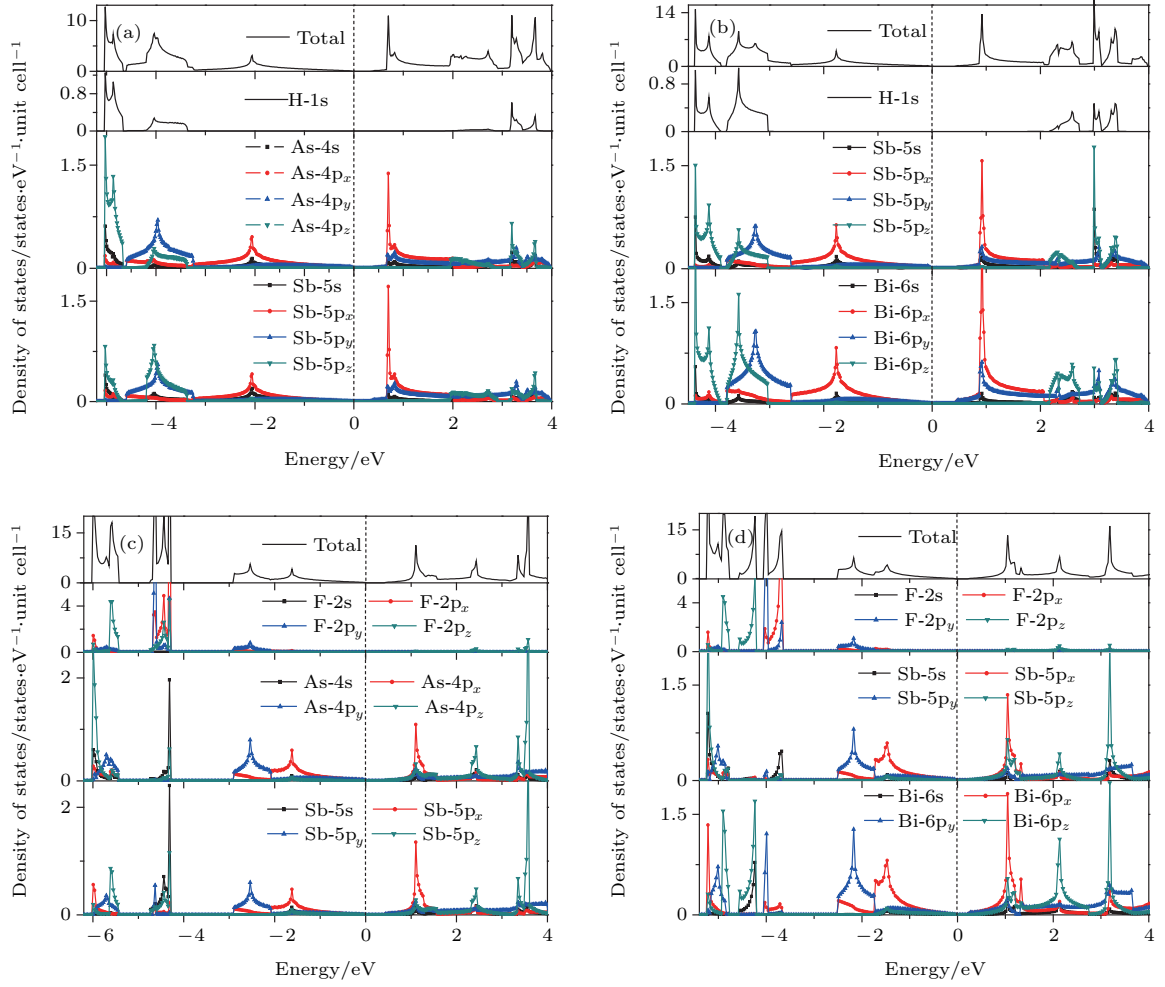


图6 (网刊彩色) $fX-M$ ($X = \text{H}, \text{F}$; $M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 的态密度 (a) fH-SbAs; (b) fH-BiSb; (c) fF-SbAs; (d) fF-BiSb
Fig. 6. (color online) Density of states of $fX-M$ ($X = \text{H}, \text{F}$; $M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$): (a) fH-SbAs; (b) fH-BiSb; (c) fF-SbAs; (d) fF-BiSb.

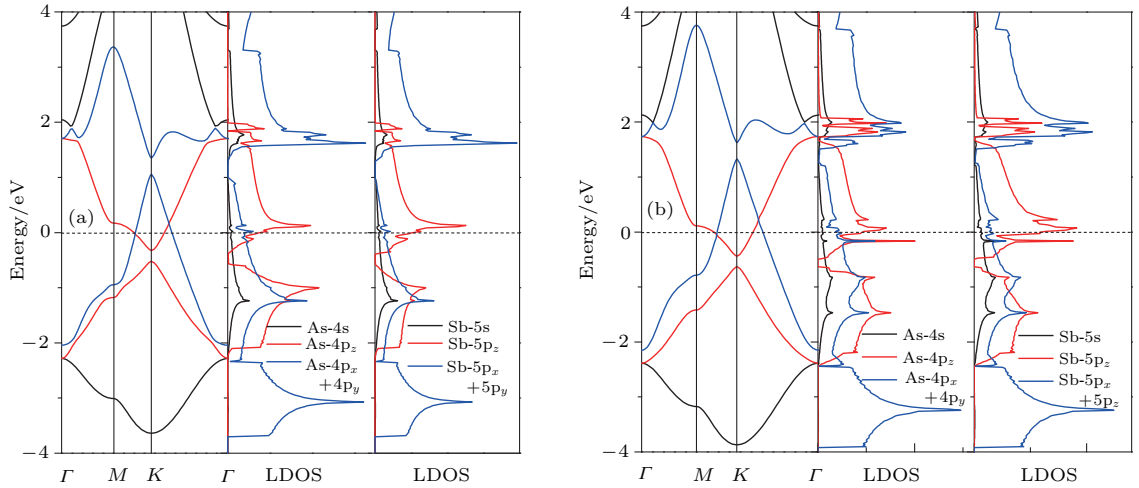


图7 (网刊彩色) 去氢和去氟后准平面 (low-buckled) SbAs 的能带结构和局域态密度 (LDOS) (a) 去氢后准平面 SbAs 的能带结构和 LDOS; (b) 去氟后 low-buckled SbAs 的能带结构和 LDOS
Fig. 7. (color online) Band structure and local density of states of quasi-planar (low-buckled) SbAs with H and F removed: (a) Band structure and local density of states of quasi-planar SbAs with H removed; (b) band structure and local density of states of low-buckled SbAs with F removed.

系的 p_z 轨道被 H-1s 和 F-2 p_z 轨道分别钝化, 但由 s, p_x 和 p_y 轨道形成的 σ 键保存完好, 并且由于 H 和 F 中电子的引入使体系的费米能级上移, 从而形成 fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 中有隙的锥状能带特征, 即氢化和氟化是引起体系结构转变的原因, 但不是体系打开带隙的根本原因. 准平面 (或 low-buckled) SbAs 中带隙的打开是由于 As 和 Sb 电负性差异而导致的能级劈裂, 如 p_z 轨道形成的有隙锥中, 即 As-4 p_z 和 Sb 5 p_z 轨道在杂化耦合形成 π 键时由于能量的差异而发生能级劈裂, 从而打开能隙, 在 s, p_x 和 p_y 轨道形成 σ 键时也出现相同的情况. 因此, 体系中的带隙来源于 SbAs 中不同元素耦合时的能级劈裂, fX-BiSb ($X = \text{H}, \text{F}$) 中的情形也是如此.

现有研究表明, 空间反演对称性的改变会对狄拉克费米子特性产生重大影响, 如对石墨烯施加一定应变后将破坏其对称性, 使其打开带隙并破坏其狄拉克锥^[26]. 与全氢化和全卤化的砷烯^[15]或锑烯^[17]相比, 由于 SbAs 和 BiSb 中两种原子的差异性使得其与 H 或 F 原子成键时键长等有差异, 这种差异导致 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 体系不具有如全氢化或全卤化砷烯等的空间反演对称性, 因此在 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$)

中没有形成狄拉克锥. 但同时, 由于 SbAs 和 BiSb 是同族元素之间组成的二元化合物, 使得在体系中不同的两种原子拥有相似的外层电子排布 (s^2p^3), 即拥有相似的原子组态, 而材料的性质主要取决于最外层价电子. 因此, SbAs, BiSb 与砷烯、锑烯等的电子结构具有很强的相似性, 但又由于不同元素之间的原子半径和电负性等差异, 使得其与单元素化合物砷烯和锑烯等又有所区别. 在氢化和氟化后, fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 的电子结构中虽然没有形成狄拉克锥, 但是形成了具有一定带隙的锥状能带, 并且在一定的区域内同样具有很好的线性色散, 可以预测其将会具有很高的载流子迁移率. 狄拉克材料的“零带隙”特点限制了其在电子器件方面的应用, 但如 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 这种同时具备类狄拉克材料特征和良好半导体性质的材料在光电子设备上无疑具有很广泛的应用前景, 同时这也为今后新材料的设计工作提供了新的思路.

在实际应用中, 此类二维材料均需依附在衬底上, 因此考虑衬底的引入对体系电子结构的影响具有重要意义^[27,28]. 我们选用 h-BN 作为可能的生长

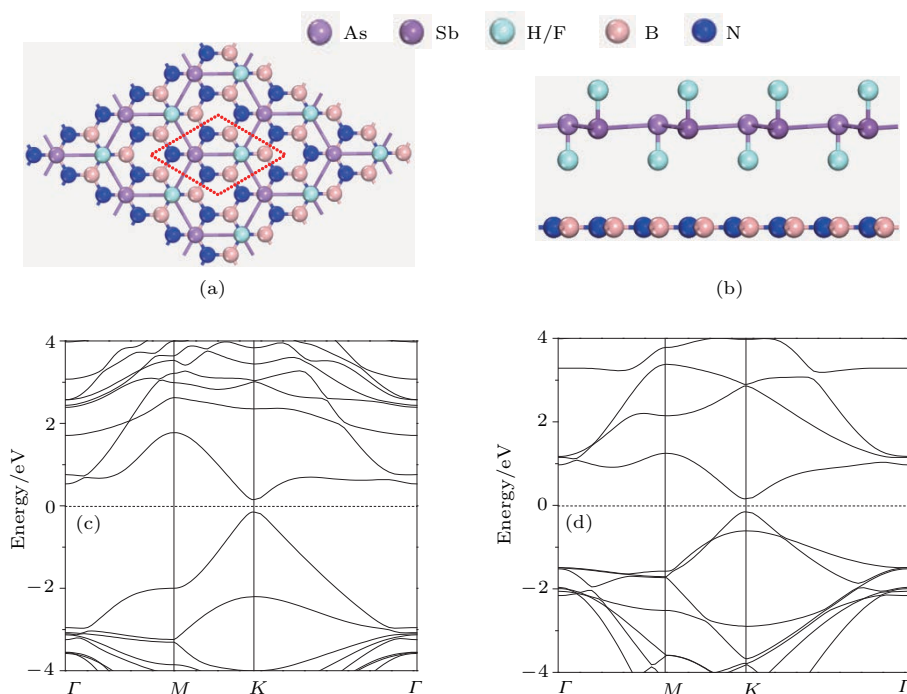


图8 (网刊彩色) fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 在基底 h-BN (2×2) 上生长时的晶体结构和能带结构 (a) 俯视图; (b) 侧视图; (c) fH-SbAs@BN 的能带结构; (d) fF-SbAs@BN 的能带结构

Fig. 8. (color online) Band structure and crystal structure of fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) growth on h-BN (2×2) substrate: (a) Top view; (b) side view; (c) band structure of fH-SbAs@BN; (d) band structure of fF-SbAs@BN.

衬底, 同样以 fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 为例, 两者形成异质结 (记为 fX-SbAs@BN, $X = \text{H}, \text{F}$), 其晶体结构如图 8(a) 和图 8(b) 所示. 计算得到 fH-SbAs 和 fF-SbAs 与 h-BN (2×2) 衬底的晶格失配分别为 1.2% 和 3.4%, 表明 h-BN 衬底上适合 fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 的生长. 同时, 计算得到两者的结合能分别为 -92 meV (fH-SbAs@BN) 和 -174 meV (fF-SbAs@BN), 预示着两者之间形成的是典型的 van der Waals 异质结. 值得注意的是, 在这个弱耦合体系中, fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 的直隙能带特征得以保留, 参见图 8(c) 和图 8(d). 但此时的带隙值相比于 fH-SbAs 和 fF-SbAs 时分别减小了 37 meV ($E_{\text{fH-SbAs@BN}} = 0.30 \text{ eV}$) 和 46 meV ($E_{\text{fF-SbAs@BN}} = 0.312 \text{ eV}$), 这表明在引入 h-BN 衬底后, fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) 的直隙半导体特征仍得以保留, 进而有利于提高其在光电子设备等领域的应用前景.

4 结 论

本文采用第一性原理计算研究了第 V 主族二维层状化合物 SbAs 和 BiSb 本征、表面全氢化和全氟化后的晶体结构、稳定性和电子结构. 计算结果表明, buckled 结构的 SbAs 和 BiSb 在表面全氢化后转变为准平面结构, 而全氟化后则是转变为 low-buckled 结构. 声子谱和形成能的计算结果表明本征、表面全氢化和全氟化的 SbAs 和 BiSb 均具有很好的稳定性, 具有实验合成的可能性. 电子结构分析表明, SbAs 和 BiSb 在表面全氢化和全氟化后均由宽带隙半导体转变为窄带隙的直隙半导体, 且形成了仍具有较好线性色散关系的锥状能带结构. 更进一步的分析表明, 全氢化和全氟化时 H-1s 和 F-2p_z 轨道分别将第 V 主族元素的 p_z 轨道钝化, fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 中打开的带隙来源于第 V 主族不同元素之间的差异而导致的能级劈裂. 同时, 当 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 在衬底 h-BN 上生长时, 由于两者间的弱耦合作用, 使得 fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 的直隙半导体特征得以保留. 我们的研究表明, fX-M ($X = \text{H}, \text{F}; M = \text{SbAs}, \text{BiSb}$) 是一种具有很高载流子迁移率的半导体材料, 将会在光电子设备等领域具有广泛的应用前景.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [2] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [3] Sun Y F, Gao S, Xie Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 530
- [4] Ribeiro R M, Pereira Vitor M, Peres N M R, Briddon P R, Castro Neto A H 2009 *New J. Phys.* **11** 115002
- [5] Kim S C, Yang S R E 2014 *Ann. Phys.* **347** 21
- [6] Chen K, Wang X M, Xu J B, Pan L J, Wang X R, Shi Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 6259
- [7] Dutta S, Manna A K, Pati S K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 194
- [8] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [9] Gao N, Zheng W T, Jiang Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 257
- [10] Zhang S L, Yan Z, Li Y F, Chen Z F, Zeng H B 2015 *Angew. Chem.-Int. Edit.* **54** 3112
- [11] Kamal C, Ezawa M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085423
- [12] Akturk O U, Ozcelik V O, Ciraci S 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235446
- [13] Li Y, Chen X 2014 *2D Mater.* **1** 031002
- [14] Zhang S L, Hu Y H, Hu Z Y, Zeng H B 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 022102
- [15] Wang Y P, Ji W X, Zhang C W, Li P, Li F, Ren M J, Chen X L, Yuan M, Wang P J 2015 *Sci. Rep.* **6** 20342
- [16] Tang W C, Sun M L, Ren Q Q, Wang S K, Yu J 2016 *Appl. Surf. Sci.* **376** 286
- [17] Song Z G, Liu C C, Yang J B, Han J Z, Ye M, Fu B T, Yang Y C, Niu Q, Lu J, Yao Y G 2014 *NPG Asia Mater.* **6** e147
- [18] Lü H Y, Liu H J, Tan X J, Pan L, Wen Y W, Shi J, Tang X F 2012 *Nanoscale* **4** 511
- [19] Cho H S, Shi D L, Guo Y, Lian L, Ren Z F, Poudel B, Song Y, Abot J L, Singh D, Routbort J, Wang L M, Ewing R C 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 074302
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Perdew J P, Wang Y 1991 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Wang J Y, Deng S B, Liu Z F, Liu Z R 2015 *Natl. Sci. Rev.* **2** 22
- [25] Huang Y P, Yuan J M, Guo G, Mao Y L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 013101 (in Chinese) [黄艳平, 袁健美, 郭刚, 毛宇亮 2015 物理学报 **64** 013101]
- [26] Ribeiro R M, Pereira V M, Peres N M R, Briddon P R, Neto A H C 2009 *New J. Phys.* **11** 115002
- [27] Zhang R W, Zhang C W, Ji W X, Li S S, Yan S S, Hu S J, Li P, Wang P J, Li F 2016 *Sci. Rep.* **6** 18879
- [28] Zhang R W, Zhang C W, Ji W X, Li S S, Hu S J, Yan S S, Li P, Wang P J, Li F 2015 *New J. Phys.* **17** 083036

Effects of surface regulation on monolayers SbAs and BiSb^{*}

Yuan Jun-Hui Xie Qing-Xing Yu Nian-Nian[†] Wang Jia-Fu[‡]

(School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 28 May 2016; revised manuscript received 14 July 2016)

Abstract

Using the first principle calculation based on the density functional theory, we systematically investigate the stabilities and the structural and electronic structures of fully hydrogenated and fully fluorinated SbAs and BiSb. The results show that the SbAs and BiSb transform the buckled structure into quasi-planar structure after being fully hydrogenated or low-buckled structure after being fully fluorinated. Stability studies show that both the SbAs and BiSb structures (intrinsic, full hydrogenated, and fully fluorinated) are highly stable, and thus likely to be obtained in experiment. The electronic structure study shows that both SbAs and BiSb turn from wide band gap semiconductors into narrow direct-gap semiconductors after being fully hydrogenated and fully fluorinated, meanwhile the band structures still have good linear dispersion. Based on further analyses of the electronic structures of quasi-planar or low-buckled SbAs and BiSb, the reasons for the changes of band structures are revealed. Calculations show that the fX-SbAs ($X = \text{H}, \text{F}$) films on h-BN substrate can maintain the direct band gap characteristics because of the weak coupling between them, indicating that they may have great applications in the field of optoelectronic devices in the future.

Keywords: two-dimensional materials of pnictogens, first principle calculation, surface regulation, electronic structure

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.65.217101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504281) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2016-zy-067).

[†] Corresponding author. E-mail: niannianyu@whut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jasper@whut.edu.cn