

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究

施佳妤 蓝尤钊

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide

Shi Jia-Yu Lan You-Zhao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 217803 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181337

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181337>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[后退火处理对铟锡氧化物表面等离激元共振特性的影响](#)

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide

物理学报.2018, 67(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180435>

[半导体材料基因组计划: 硅基发光材料](#)

Semiconductor Materials Genome Initiative: silicon-based light emission material

物理学报.2015, 64(20): 207803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207803>

[金属微结构纳米线中等离激元传播和分光特性](#)

Plasmonic propagation and spectral splitting in nanostructured metal wires

物理学报.2015, 64(9): 097803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097803>

[Au 的金属颗粒对二硫化钼发光增强](#)

PL enhancement of MoS₂ by Au nanoparticles

物理学报.2014, 63(21): 217802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217802>

[内嵌圆饼空心方形银纳米结构的光学性质](#)

Optical properties of silver hollow square embedded disk nanostructures

物理学报.2014, 63(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107803>

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究*

施佳好 蓝尤钊†

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(2018年7月10日收到; 2018年9月5日收到修改稿)

二维层状碳化硅 (two-dimensional layered silicon carbide, 2d-SiC) 是一种类石墨烯结构的半导体, 在非线性和光学频率转换上具有潜在的应用. 本文基于第一性原理高精度全电子势线性缀加平面波结合态求和方法研究了层叠和拉伸下类石墨烯 2d-SiC 结构的非线性二次谐波系数. 非线性过程物理源分析表明, 三带项构成的单粒子跃迁过程是 2d-SiC 结构的二次谐波过程的主要微观跃迁机制, 电子的带间运动显著受到带内运动的调谐, π 电子离域带对非线性过程有重要贡献. 理论上给出了 2d-SiC 结构的二次谐波系数的角度依赖, 为实验研究提供理论参考. 拉伸可导致不同频率的二次谐波增强.

关键词: 二维层状碳化硅, 非线性光学二次谐波, 角度依赖, 拉伸

PACS: 78.67.-n, 42.70.Nq, 78.67.Pt, 77.80.bn

DOI: 10.7498/aps.67.20181337

1 引言

近年来, 类石墨烯结构的二维层状碳化硅 (two-dimensional layered silicon carbide, 2d-SiC) 从理论和实验上都受到广泛关注^[1-6]. 基于不同的 Si/C 比例, 2d-SiC 有丰富的二维结构, 它们的电子结构也有很大的差异, 有金属也有半导体^[2]. 本文研究 Si/C 比为 1 : 1 的 2d-SiC 单层和多层结构 (以下不特别说明均指 1 : 1 的结构). 第一性原理计算研究表明, 单层 2d-SiC 是具有较大带隙 (基于传统密度泛函如 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函计算约为 2.55 eV, 多体校正后达到 4.0 eV 左右) 的半导体^[1,5,7-12], 它属于直接带隙材料, 在发光二极管和太阳能电池方面有潜在的光学应用^[5]. 然而, 单层 2d-SiC 在实验上合成很困难, 到目前为止, 实验合成最薄的 2d-SiC 是 0.5—1.5 nm, 在结构上主要表现为多层特征^[3].

值得注意的是, 多层堆积的 2d-SiC 在电子能带结构上发生了明显的变化. 例如, 由于层间的弱

相互作用, 类石墨堆积结构的多层 2d-SiC 表现了间接带隙, 而单层 2d-SiC 为直接带隙 (虽然有些理论也预示了间接带隙, 但两者相差甚小)^[5], 且错位的堆积又会使体系的带隙转变为直接带隙^[4]. 此外, 对二维材料的拉伸和堆积层间距的调整都有可能改变体系的能带结构^[5,11,13,14]. 显然, 体系的能带结构与其具有的光学特性息息相关, 能带结构的变化预示着 2d-SiC 的光学特性的改变. 理论研究表明, 由于能带结构的改变, 单层 2d-SiC 的光电导对键长有明显的依赖^[5]. 同时, 单层 2d-SiC 的几何近似平面, 具有易于极化的平面 π 电子离域结构, 从而可能具有良好的非线性光学特性. 这一点已从理论上得到了证实^[1,15], 它所具有的非线性二次谐波 (second harmonic generation, SHG) 系数同其他的二维层状材料如单层 2d-MoS₂ 和 2d-hBN 的 SHG 系数具有一定的可比性.

本文基于第一性原理密度泛函计算研究了 6 层以内堆积的 2d-SiC 的 SHG 特性, 并以单层 2d-SiC 为例研究了拉伸下 SHG 的变化. 基于态求和

* 国家自然科学基金 (批准号: 21303164) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lyzhao@zjnu.cn

的计算结果, 分析了2d-SiC的SHG的物理源. 此外, 以单层2d-SiC为例讨论了角度依赖的SHG特性, 研究结果将为实验提供更有价值的参考.

2 计算细节和光学系数的态求和计算理论

2.1 几何结构

基于2d-SiC结构相关的理论和实验研究结果^[3,16], 构建了能量上最稳定的Bernal堆积(即ABA堆积)的2d-SiC多层超晶胞结构. 同时, 不同于石墨烯多层结构, 对于2d-SiC多层结构, 在同一种堆积方式里还存在因正对原子的不同而形成的异构体, 理论研究表明Si和C原子正对的层状结构为能量上最稳定的结构^[16,17]. 因此, 本文构建的是Si和C正对的6层以内的Bernal堆积SiC多层超晶胞结构(图1). 图1中左图为5层Bernal堆积SiC的侧视图, 各个层间距相等, 均为3.46 Å, 而图1中的右图为Bernal堆积SiC的俯视图, 相邻层之间正对的原子为C和Si, 间隔一层正对的原子为C和C或Si和Si.

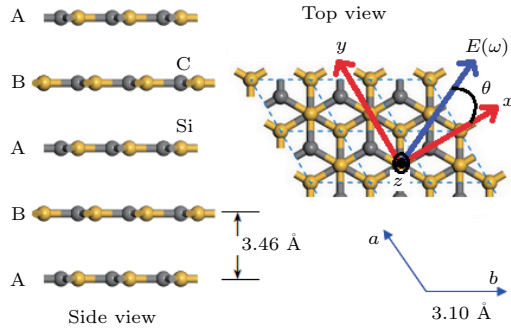


图1 Bernal堆积的2d-SiC的结构, 虚线框指示晶胞单元, 晶胞参数 $a = b = 3.10 \text{ \AA}$

Fig. 1. Structure of the Bernal-stacked 2d-SiC. Dash boxes indicate the unit cell. The lattice parameters ($a = b$) are 3.10 \AA .

采用基于PBE泛函的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 结合赝势平面波方法优化了所有的构建结构. 优化过程中力和

压力的阈值分别为 0.01 eV/\AA 和 0.02 GPa , k 点网格取 $10 \times 10 \times 1$. 同时, 因为传统GGA计算不能很好地处理层间的范德瓦耳斯力, 在优化过程中, 还做了基于Tkatchenko和Scheffler (TS)的色散校正^[18]. 基于GGA-TS优化, 最终结构的层间距为 3.46 \AA , 该理论值与 3.47 \AA 的实验推测值^[3] 非常接近. 优化中包含了晶胞优化, 真空层设置大于 15 \AA . 优化结构的晶胞参数 $a = b = 3.10 \text{ \AA}$ (图1), c 方向为层间距加上真空层厚度, 层数的变化对晶胞参数 a 和 b 没有明显的影响. 所有的优化计算在Material Studio 4.0程序的CASTEP计算模块中完成^[19].

2.2 能带结构的计算

本文采用基于高精度的全电子线性缀加平面波法的GGA密度泛函计算了所有结构的能带结构. 因为传统GGA密度泛函计算通常低估体系的能带带隙, 所以采用改进的BeckeJohnson (modified BeckeJohnson, mBJ) 交换势^[20] 结合基于局域密度近似 (local-density approximation, LDA) 的Perdew-Wang (PW) 相关势^[21]. 研究表明, mBJ-PW的泛函计算能很好地重现大部分固体的带隙^[20], 得到相对可靠的能带结构, 这在本文计算中也得到了体现. 利用mBJ-PW泛函计算单层SiC的带隙为 4.09 eV , 该值同精确的基于多体微扰理论的GW计算的结果非常接近. 因接下来的光学计算要求较密集的 k 点网格, 能带结构计算中取 $60 \times 60 \times 1$ 的 k 点网格. 经测试在此网格下能带和光学性质均已达到收敛. 能带结构的计算在elk程序中完成^[22].

2.3 光学计算

在独立粒子近似^[23,24]的前提下, 利用基于微扰理论的态求和方法计算了体系的非线性SHG对应的极化率 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$, 其详细的计算公式如下^[24], 该计算方法已被广泛应用于半导体的SHG的计算^[25-30].

$$\begin{aligned} \chi_{\text{inter}}^{zyx}(-2\omega; \omega, \omega) &= \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnlk} \frac{r_{mn}^z \{r_{nl}^y r_{lm}^x\}}{\omega_{lm} - \omega_{nl}} \left(\frac{2f_{mn}}{\omega_{nm} - 2\omega} + \frac{f_{nl}}{\omega_{nl} - \omega} + \frac{f_{lm}}{\omega_{lm} - \omega} \right) \\ &= \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnlk} \frac{r_{mn}^z \{r_{nl}^y r_{lm}^x\}}{\omega_{lm} - \omega_{nl}} \frac{2f_{mn}}{\omega_{nm} - 2\omega} + \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnlk} \frac{r_{mn}^z \{r_{nl}^y r_{lm}^x\}}{\omega_{lm} - \omega_{nl}} \frac{f_{nl}}{\omega_{nl} - \omega} \end{aligned}$$

$$+ \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{nmlk} \frac{r_{mn}^z \{r_{nl}^y r_{lm}^x\}}{\omega_{lm} - \omega_{nl}} \frac{f_{lm}}{\omega_{lm} - \omega}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{intra}}^{zyx}(-2\omega; \omega, \omega) &= \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnlk} \omega_{nm} r_{mn}^z \{r_{nl}^y r_{lm}^x\} \left[\frac{f_{ml}}{\omega_{lm}^2 (\omega_{lm} - \omega)} - \frac{f_{ln}}{\omega_{nl}^2 (\omega_{nl} - \omega)} \right] \\ &+ \frac{2e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnlk} \frac{f_{mn} r_{mn}^z \{r_{nl}^y r_{lm}^x\} (\omega_{nl} - \omega_{lm})}{\omega_{nm}^2 (\omega_{nm} - 2\omega)} - 8i \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnk} \frac{f_{mn} r_{mn}^z \{\Delta_{nm}^y r_{nm}^x\}}{\omega_{nm}^2 (\omega_{nm} - 2\omega)}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{mod}}^{zyx}(-2\omega; \omega, \omega) &= \frac{1}{2} \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnlk} \frac{f_{mn}}{\omega_{nm}^2 (\omega_{nm} - \omega)} \{ \omega_{ml} r_{ln}^z \{r_{nm}^y r_{ml}^x\} - \omega_{ln} r_{ml}^z \{r_{ln}^y r_{nm}^x\} \} \\ &+ \frac{1}{2} i \frac{e^3}{\hbar^2 \Omega} \sum_{mnk} \frac{f_{mn} r_{mn}^z \{r_{nm}^y \Delta_{nm}^x\}}{\omega_{nm}^2 (\omega_{nm} - \omega)}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ 是第 m 和 n 带之间的能量差; $f_{mn} = f_m - f_n$ 是 m 和 n 带的费米分布函数的差; 位置算符矩阵元^[23] $r_{mn} = p_{mn}/(im\omega_{mn})$, $r_{mn} = 0$, 除非 $m \neq n$, 为清楚起见, r_{mn} 的 k 点依赖在公式中没有显示给出; Ω 为超晶胞的体积; $\{ \}$ 项如 $\{r_{nl}^y r_{lm}^x\}$ 定义为 $(r_{nl}^y r_{lm}^x + r_{nl}^x r_{lm}^y)/2$, 以满足内转换对称性, $\Delta_{nm}^x = v_{nn}^x - v_{mm}^x$; x, y 和 z 为体系的笛卡尔坐标定义(图 1); inter 项表示纯带间跃迁贡献; intra 项表示电子带内运动的贡献; mod 项表示电子的带间运动对极化调谐的贡献^[26,29]. 从(1)–(3)式可以看出, SHG 极化系数的计算依赖于体系的能带结构和位置矩阵元. 采用 elk 程序中实现的高精度全电子势线性缀加平面波法获得这些数据^[22]. 因为非线性光学极化系数的计算要求较密的 k 点网格和较多的空态数目, 所以以单层 SiC (1L-SiC) 对 SHG 极化系数 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ 的计算做了 k 点网格疏密和空态数目的收敛测试. 结果表明, $60 \times 60 \times 1$ 的 k 点网格和 10 空态每原子的计算可以得到很好的收敛结果. 因此, 对其他体系的所有

计算均采用此 k 点网格和空态数目.

3 计算结果与讨论

3.1 动态 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$

本文研究的 2d-SiC 结构具有两种对称性, 即 1L, 3L 和 5L 具有 D_{3h} 对称性, 而 2L, 4L 和 6L 则具有 C_{3v} 对称性. 由于对称性的限制, D_{3h} 结构的非零 $\chi^{(2)}$ 分量为 xxx, xyy, yyx 和 xyx , 它们服从 $xxx = -xyy = -yyx = -yxy$ 的等式关系, 而 C_{3v} 结构的非零 $\chi^{(2)}$ 分量为 $xzx, yzy, xxz, yyz, zxx, zyy, zzz, xxx, xyy, yyx$ 和 xyx , 它们服从 $xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz, xxx = -xyy = -yyx = -yxy$ 的等式关系^[31,32], 其中 x, y 和 z 的定义见图 1. 这里, 主要关注 $\chi^{(2)}$ 的 xxx 和 zzz 分量. 图 2 给出了 2d-SiC 的 SHG 的两个主要分量 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ 和 $|\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)|$ 随输入光子能量 ω 变化的色散图.

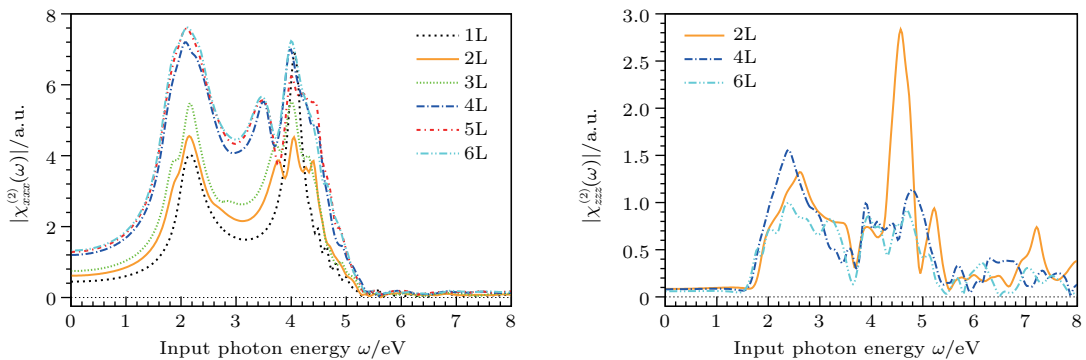


图 2 2d-SiC 的 SHG 的两个主要分量 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ 和 $|\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)|$ 随输入光子能量 ω 变化的色散图(由于 D_{3h} 对称性的限制, 具有奇数层数的 2d-SiC 的 $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ 分量为零)

Fig. 2. Frequency dependency of $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ and $|\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)|$ for 2d-SiC with the layer number up to six. Note that for the 2d-SiC with the odd number of layers, $\chi_{zzz}^{(2)}$ is zero due to the limitation of D_{3h} symmetry. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V.

对于 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$, 所有结构的色散光谱的形状和峰的位置都非常类似. 在约 2.2 eV 处有一个显著的单峰, 而在 4.2 eV 附近处表现了多峰特征, 这些特征峰对应的 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ 值在 4—8 a.u. 之间. 对于 $|\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)|$, 光谱峰的分布比 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ 复杂, 除了同样在约 2.2 eV 处具有一个单峰外, 在剩下的整个波段内都表现有不同强度的峰. 从 (1)—(3) 式可以看出, 这些峰的出现可归因于单光子或双光子共振增强. 单光子和双光子共振是指当单个光子能量或两个光子能量之和与体系的某一个带间跃迁能相近时引起光学系数增大的现象. 例如, 在 (1) 式中, 第一个求和项中的 $\omega_{nm} - 2\omega$ 可能导致双光子共振增强, 而第二和第三项中的 $\omega_{nl} - \omega$ 和 $\omega_{lm} - \omega$ 可能导致单光子共振增强. 通过对比查看 2d-SiC 的单光子吸收光谱 [1,15,29,30,33,34], 很容易识别出 SHG 谱中的峰是单光子还是双光子共振增强的峰. 例如, 对于 1L-SiC, 介电函数虚部的光谱中在 4.4 和 9.0 eV 处都表现了显著的吸收峰 [35]. 因此, 在 $|\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)|$ 中, 2.2 eV 处的峰由双光子共振引起 (2.2 eV 的两倍与 4.4 eV 相同), 而在 4.2 eV 附近的峰可能由单光子 (4.2 eV 与 4.4 eV 相近) 或双光子 (4.2 eV 的两倍与 9.0 eV 相近) 共振引起.

为进一步理解这些峰的产生机制, 以 1L-SiC

为例, 图 3 给出了 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 分量的两个特征峰处 (即 $\omega = 2.18$ 和 4.05 eV) 的实部和虚部态求和的 k 点 (第一布里渊区) 依赖. 为方便查看, 图 3 也给出了 1L-SiC 能带结构和态密度图. 从态求和的 k 点依赖图可以看出, K 点和 M 点处的态求和对 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 有较大的贡献.

图 3 中的能带图给出了 K 点处的直接跃迁能隙为 4.08 eV, 该值与特征峰处的输入光子能量 4.05 eV 相近, 从而可能对应于单光子共振增强. 同时, 分析能带结构对应的态密度图, 可以看出, K 点处的最低导带和最高价带为 1L-SiC 的 π 电子离域带, 即此处的跃迁对应 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁. 因此, 类似有机共轭体系 [36,37], π 电子离域带对 2d-SiC 的非线性 SHG 系数的增强有重要贡献. 类似地, M 点处的跃迁 (直接跃迁能隙为 4.46 eV) 可能对应于双光子 (2.18×2 eV) 共振增强. 从图 2 还可以看出, 随着层数的增加, 二阶非线性系数呈现增大的趋势. 需要注意的是, 层叠的方式除了本文考虑的 Bernal AB 堆积外, 还有 AA (双层), ABC (三层) 等不同的堆积方式, 它们将导致更复杂的能带结构变化 [38], 必然会导致不同的非线性光学特性, 这将是接下来值得研究的课题.

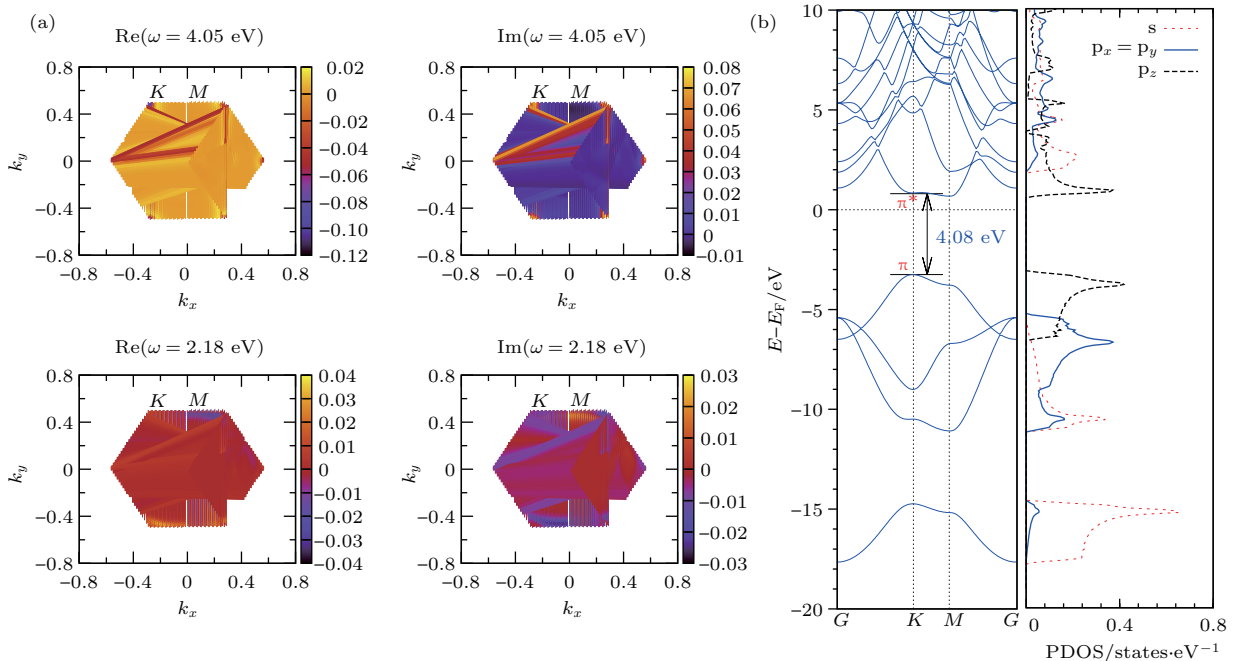


图 3 (a) 在两个特征峰处 (即图 2 中 $\omega = 2.18$ 和 4.05 eV) 1L-SiC 的 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 分量的实部和虚部态求和的 k 点 (第一布里渊区) 依赖; (b) 1L-SiC 的能带结构及态密度图

Fig. 3. The k -points dependence of real and imaginative parts of $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ at $\omega = 2.18$ and 4.05 eV for 1L-SiC (a); band structure and partial density of states (PDOS) of 1L-SiC (b).

3.2 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 的物理源

基于(1)–(3)式的分解, 将以两种方式来理解2d-SiC的SHG光谱, 即先从(1)–(3)式所示的3个

部分(即inter, intra和mod), 然后从求和项里涉及的能带数来理解. 图4和图5给出了按这两种方式理解所涉及的 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 实部和虚部随输入光子能量变化的色散图.

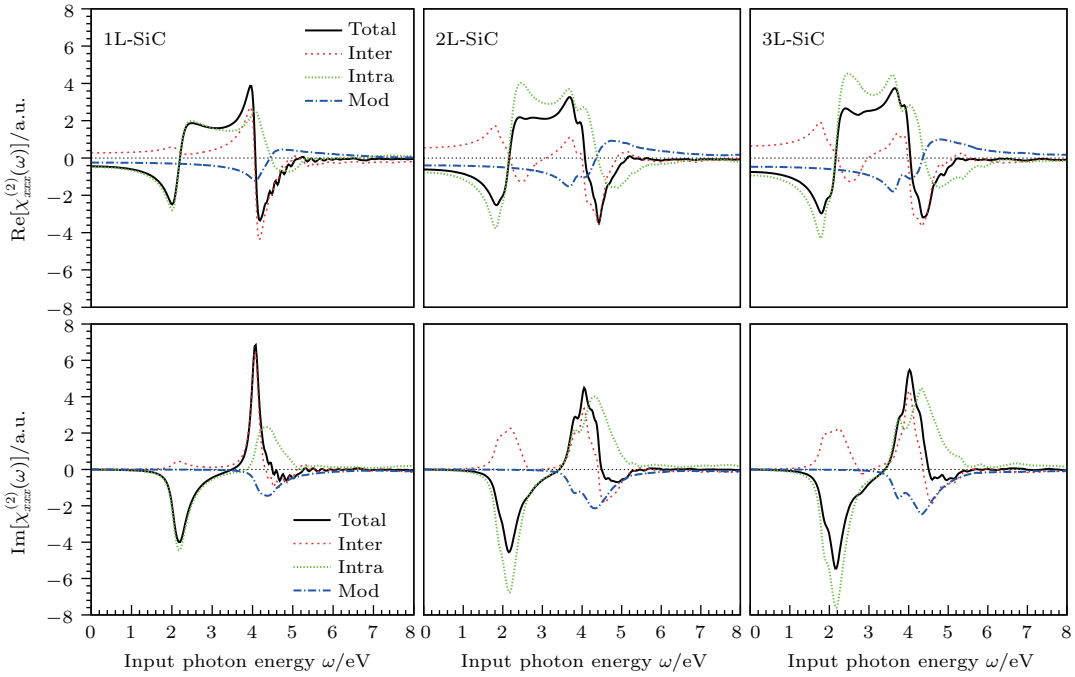


图4 基于(1)–(3)式分解的 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的实部和虚部随输入光能量变化的色散图($\chi_{total}^{(2)}(\omega) = \chi_{inter}^{(2)} + \chi_{intra}^{(2)} + \chi_{mod}^{(2)}$, 4L-SiC, 5L-SiC和6L-SiC结果与2L-SiC和3L-SiC的非常相似, 在此没有给出)
 Fig. 4. Frequency dependency of the real and imaginary parts of $\chi_{total}^{(2)}(\omega)$, $\chi_{inter}^{(2)}$, $\chi_{intra}^{(2)}$, and $\chi_{mod}^{(2)}$ for $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ of 1L-SiC, 2L-SiC, and 3L-SiC. Note that $\chi_{total}^{(2)}(\omega) = \chi_{inter}^{(2)} + \chi_{intra}^{(2)} + \chi_{mod}^{(2)}$. Very similar results are for 4L-SiC, 5L-SiC and 6L-SiC. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V.

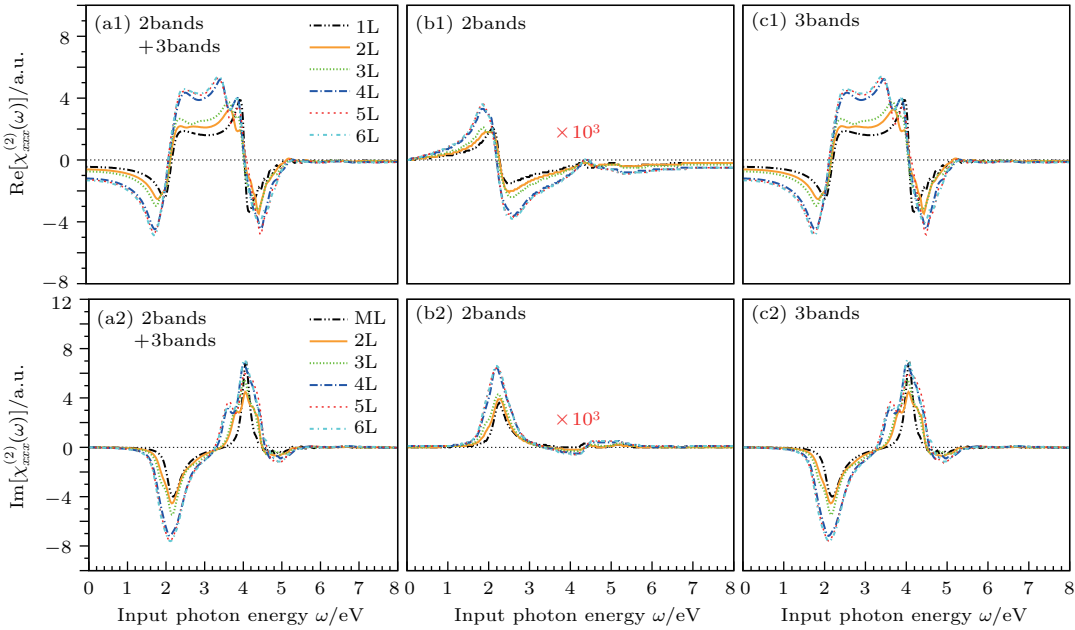


图5 基于求和带数分解的 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的实部和虚部随输入光能量变化的色散图(为比较方便, 两带贡献被放大为原来的 10^3 倍)
 Fig. 5. Frequency dependencies of the real and imaginary parts of $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ (total) and $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ coming from two- (2bands) and three-band (3bands) terms (total = 2bands + 3bands). The two-band contribution is magnified by $\times 10^3$ for convenience of comparison. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V.

对于第一种理解方式, 图4只给出了1L-, 2L-和3L-SiC的结果, 4L-, 5L-和6L-SiC结果与2L-和3L-SiC的非常相似, 在此没有给出. 根据峰的出现位置, 可以把 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 实部的SHG光谱分为3个区域, 即 $\hbar\omega < 2.0$ eV, 2.0 eV $< \hbar\omega < 4.0$ eV和 $\hbar\omega > 4.0$ eV. 在 $\hbar\omega < 2.0$ eV区域, 从图4可以看出 $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 决定了 $\chi^{(2)}(\omega)$ 大小和符号. 在 2.0 eV $< \hbar\omega < 4.0$ eV区域, $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 也基本决定了 $\chi^{(2)}(\omega)$ 的大小和符号, 而 $\chi_{inter}^{(2)}(\omega)$ 和 $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ 之间几乎相互抵消. 在 $\hbar\omega > 4.0$ eV区域, $\chi_{inter}^{(2)}(\omega)$ 基本决定了 $\chi^{(2)}(\omega)$ 的大小和符号, 而 $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 和 $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ 之间几乎相互抵消.

对于 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 虚部, 可以在约3.0 eV处把光谱分为两个区域. 在 $\hbar\omega < 3.0$ eV区域, $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 决定了 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的大小和符号, 而 $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ 几乎没有贡献. 在 $\hbar\omega > 3.0$ eV区域, $\chi_{inter}^{(2)}(\omega)$ 和 $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 共同决定了 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的大小、符号和峰的位置, $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ 对 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 仅有负的贡献. 从(3)式还可以看出, $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ 的计算包含了1个三带项和1个两带项. 从后面的分析可知, 两带项对 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的贡献很小, 所以 $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ 主要来自于三带项, 相应的光谱峰源自于单光子共振项($\omega_{nm} - \omega$). 总体而言, 在整个紫外可见输入光区域(即1.5—6.0 eV), $\chi_{inter}^{(2)}(\omega)$ 与

$\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 竞争性地决定了 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的大小和符号. $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ 总体上比 $\chi_{inter}^{(2)}(\omega)$ 对 $\chi^{(2)}(\omega)$ 有更大的贡献, 这就意味着电子的带间运动显著受到带内运动的调谐.

对于第二种理解方式, 根据求和项涉及的能带数, 可以把(1)—(3)式分解为两带项和三带项^[24,39]. 例如, (1)式中所有的项都是三带项, 因为它们包含了对 m , n 和 l 带的求和. 类似地, (2)式的第三个求和项是两带项. 注意到, 为了比较方便, 图5(b1)和图5(b2)被放大为原来的10³倍. 与图5(a1)和图5(a2)相比, 可以看出三带项比两带项对 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的贡献明显更大, 完全决定了 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的符号和大小. 此外, 基于费米因子差(即 f_{mn})的限制, 三带项主要包含由一个价带与两个导带间的跃迁和两个导带与一个价带间的跃迁^[33,34,39]. 例如, (1)式中的第一项可描述为 $m_v \rightarrow n_c \rightarrow l_c \rightarrow m_v$ 的跃迁过程(下标 v 表示价带, 下标 c 表示导带). 两带项(如(2)式中的第三项和(3)式中的第二项)描述了 $m_v \rightarrow n_c$ 的带间跃迁和电子的带内运动(Δ_{mn}^a , m 和 n 均为价带或导带). 从图5(b1)、图5(b2)、图5(c1)和图5(c2)可以看出, 三带项构成的单粒子跃迁过程是2d-SiC的SHG过程的主要微观跃迁机制.

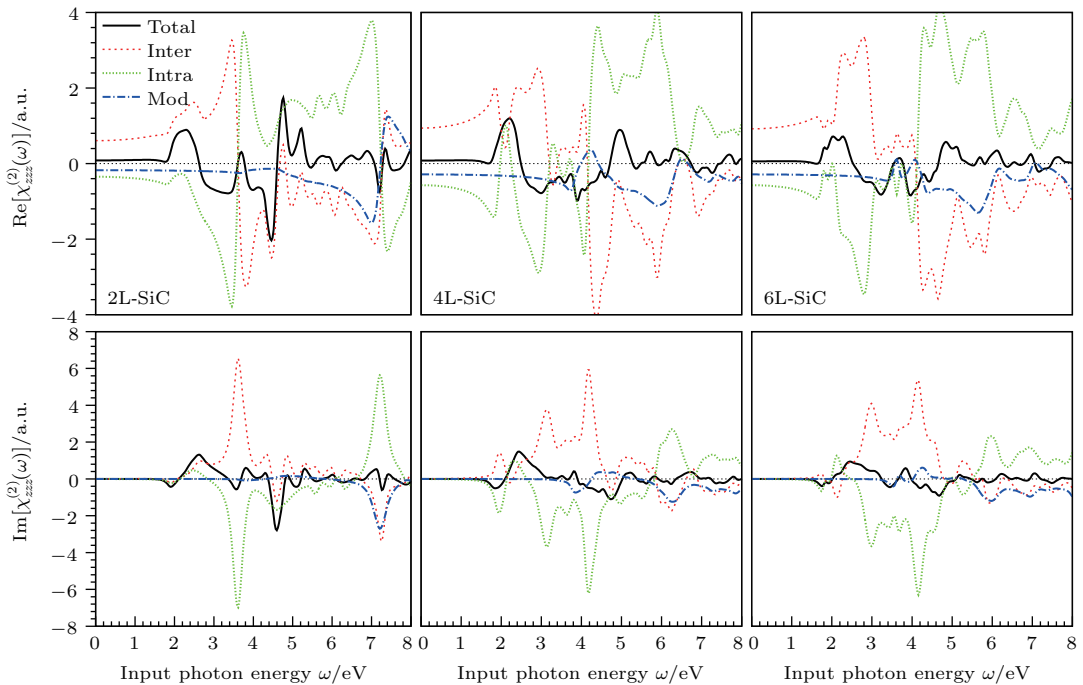


图6 基于(1)—(3)式分解的 $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ 的实部和虚部随输入光能量变化的色散图($\chi_{total}^{(2)}(\omega) = \chi_{inter}^{(2)} + \chi_{intra}^{(2)} + \chi_{mod}^{(2)}$)
 Fig. 6. Frequency dependency of the real and imaginary parts of $\chi_{total}^{(2)}(\omega)$, $\chi_{inter}^{(2)}$, $\chi_{intra}^{(2)}$, and $\chi_{mod}^{(2)}$ for $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ of 2L-SiC, 4L-SiC, and 6L-SiC. Note that $\chi_{total}^{(2)}(\omega) = \chi_{inter}^{(2)} + \chi_{intra}^{(2)} + \chi_{mod}^{(2)}$. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V.

类似地, 图6和图7给出了基于求和带数和跃迁类型分解的 $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ 的实部和虚部随输入光能量变化的色散图. 总体上, $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ 光谱在形状和峰的位置上比 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的更复杂, 但仍可以看出类似

$\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 中所表现的特征, 即 $\chi_{\text{inter}}^{(2)}(\omega)$ 和 $\chi_{\text{intra}}^{(2)}(\omega)$ 竞争性决定了 $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega)$ 的大小和符号, $\chi_{\text{mod}}^{(2)}(\omega)$ 的贡献总体较小(图6), 以及三带项比两带项贡献显著更大(图7).

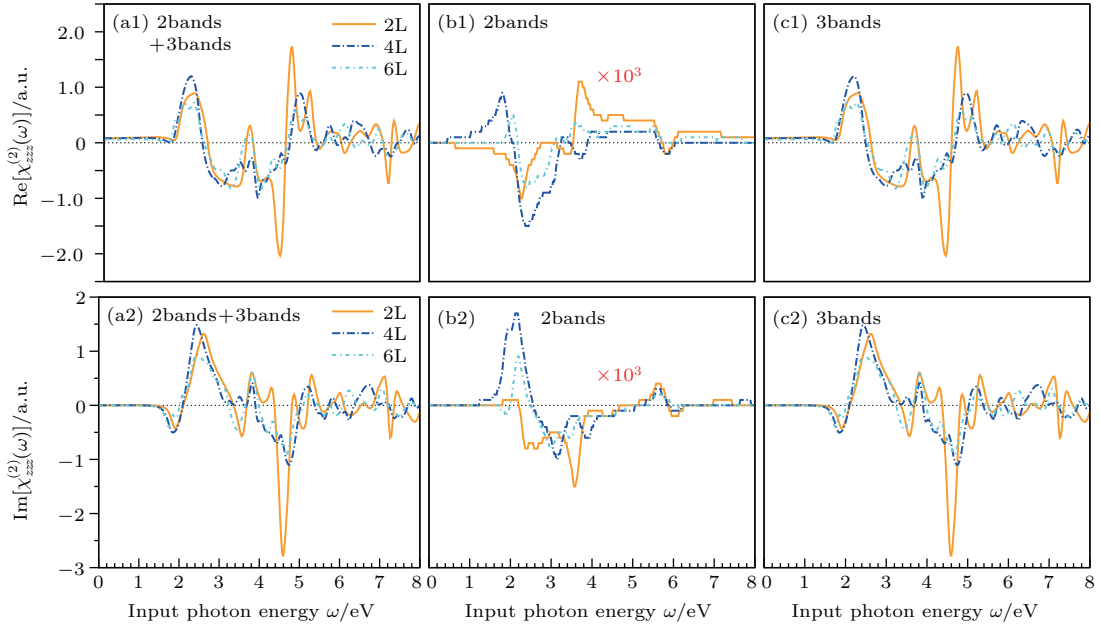


图7 基于求和带数分解的 $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ 的实部和虚部随输入光能量变化的色散图(为比较方便, 两带贡献被放大为原来的 10^3 倍)
Fig. 7. Frequency dependency of the real and imaginary parts of $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ (total) and $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$ coming from two- (2bands) and three-band (3bands) terms (total = 2bands + 3bands). The two-band contribution is magnified by $\times 10^3$ for convenience of comparison. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V.

3.3 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 的角度依赖

为使理论研究结果给实验提供更有价值的参考, 在本节中研究SHG的角度依赖特征. 实验上, 通过旋转样品, 可以测得 $\chi^{(2)}(\omega)$ 的角度依赖结

果(即SHG极化响应的各向异性), 进而确定晶体的对称性[40-42]. 在这里, 以1L-SiC为例, 研究如图1所示的平面法线输入光 $E(\omega)$ 同 x 轴夹角为 θ 时 $\chi^{(2)}(\omega)$ 的角度依赖. 基于图1的定义, 平行(//)和垂直(\perp)于 $E(\omega)$ 的SHG响应的极化 $\chi_{//}^{(2)}(\omega)$ 和

$$\omega = 2.18 \text{ eV}, \max|\chi^{(2)}|^2 = 1.02 \times 10^{10} \text{ pm}^4/\text{V}^2 \quad \omega = 4.05 \text{ eV}, \max|\chi^{(2)}|^2 = 2.98 \times 10^{10} \text{ pm}^4/\text{V}^2$$

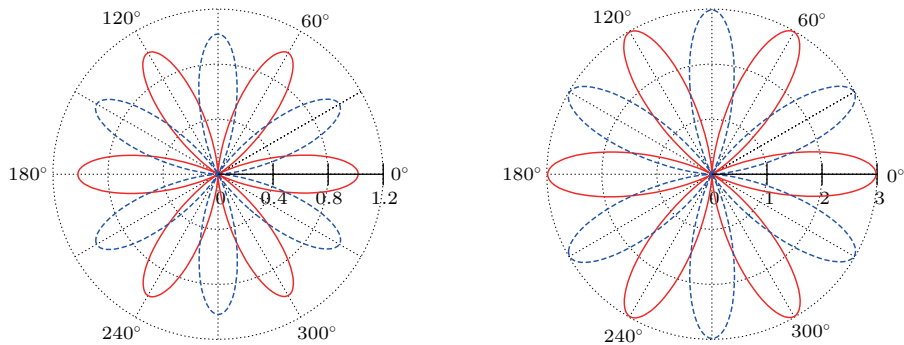


图8 1L-SiC的两个特征峰(即图2中 $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ 的 $\omega = 2.18$ 和 4.05 eV)处SHG极化响应的各向异性图, 图中同时给出了SHG强度的最大值(实红线和蓝虚线分别代表平行(//)和垂直(\perp)于 $E(\omega)$ 的SHG响应的极化; 转动角 θ 的定义如图1所示; 对于 $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V)

Fig. 8. Polarization anisotropy of SHG for 1L-SiC at $\omega = 2.18$ and 4.05 eV. Solid (dash) line indicates the polarization component of the SHG response parallel (perpendicular) to the polarization of $E(\omega)$ of the incident electric field. θ is defined in Fig. 1. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V.

$\chi_{\perp}^{(2)}(\omega)$ 可由下式计算,

$$\begin{aligned} \chi_{//}^{(2)}(\theta; D_{3h}) &= \chi_{xxx}^{(2)} \cos(3\theta), \\ \chi_{\perp}^{(2)}(\theta; D_{3h}) &= -\chi_{xxx}^{(2)} \sin(3\theta). \end{aligned} \quad (4)$$

因为在一定的输入波长下, SHG 的强度正比于 $|\chi^{(2)}(\theta)|^2$ [31], 所以图 8 给出了 1L-SiC 的两个特征峰(即图 2 中 $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ 的 $\omega = 2.18$ 和 4.05 eV) 处 SHG 极化响应强度 $|\chi^{(2)}(\theta)|^2$ 的各向异性图. 当 $\theta = 0$ 时, $|\chi_{//}^{(2)}|$ 的最大值对应的就是 $|\chi_{xxx}^{(2)}|$. 极坐标图的曲线形状正确反映了 1L-SiC 结构具有三重轴对称性, 类似单层 MoS₂ 和 h-BN 的结果 [43]. 在这里, 为了便于同单层 MoS₂ 和 h-BN 的结果进行比较, 采用二维 SHG 与三维 SHG 的关系 [43], $\chi_{2d}^{(2)} = \chi_{3d}^{(2)} \times L_z$, 其中 L_z 可以定义为范德瓦耳斯厚度加上材料的有效厚度. 对于 1L-SiC, $L_z = 3.4 \times 2 + 3.46$ Å, 其中 3.4×2 Å 表示单层两侧的范德瓦耳斯厚度. 图 8 中所示结果的单位为国际标准单位, 对于 $\chi_{//}^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V. 如图 8 所示, 1L-SiC 的两个特征最大值与单层 MoS₂ 的特征最大值具有相同的数量级, 而比 h-BN 大一个数量级 [43], 这预示着 2d-SiC 与二维层状 MoS₂ 和 h-BN 一样具有值得关注的非线性光学性能 [30,40,42-47].

3.4 拉伸对 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 的影响

改变原子间的相互作用会影响材料的能带结构. 例如, 平面内拉伸 1L-SiC 会导致其从直接半导体转变为间接半导体 [5], 双轴拉伸完全氢化的双层石墨烯可以获得连续可调的能隙 [14]. 在本节中, 以 1L-SiC 为例研究平面内拉伸对 1L-SiC 的 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 的影响, 拉伸的程度由改变 C—Si

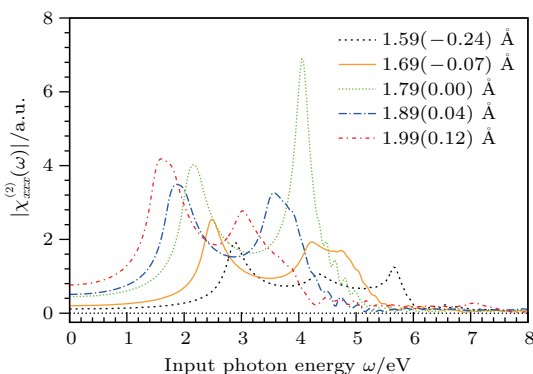


图 9 拉伸对 1L-SiC 的 $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ 的影响 (键长标签后的括号里的数字是沿结构图 1 所示的 x 方向的应变值)

Fig. 9. Strain effect on the $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ of 1L-SiC. For $\chi^{(2)}$, 1 a.u. = 24.4 pm/V. The strains along the x direction (Fig. 1) of all the structures are shown in parenthesis.

键键长来体现. 图 9 给出了拉伸对 1L-SiC 的 $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ 的影响, 其中键长为 1.79 Å 的结构是非拉伸情况下优化的稳定结构. 从图 9 可以看出, 随着键长的增大, $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ 的特征峰位置发生了一定的红移. 基于前面的分析, 可知 $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ 的特征峰的出现位置与能带的带隙密切相关. 从不同拉伸下的能带结构 [5] 可以看出, 随着键长的增长(导致原子键的相互作用减弱), 相对于费米能级导带降低, 价带基本不变, 带隙变小. 因此, 基于拉伸有可能获得不同频率的 SHG 增强.

4 结 论

采用第一性原理高精度全电子势线性缀加平面波结合态求和方法计算了层叠和拉伸下类石墨烯 2d-SiC 结构的非线性 SHG 系数. 非线性过程的物理源分析表明, 电子的带内运动对 SHG 中电子的跃迁过程有重要贡献, 显著调谐电子的带间运动. π 电子离域带对二维层状 SiC 的非线性 SHG 系数的增强有主要贡献. SHG 角度依赖特征表明了 1L-SiC 的两个特征最大值与单层 MoS₂ 的特征最大值具有相同的数量级, 而比 h-BN 大一个数量级, 预示着 2d-SiC 与二维层状 MoS₂ 和 h-BN 一样在非线性和光学 SHG 材料方面有潜在的应用. 由于拉伸直接影响了能带的带隙的大小, 因此通过拉伸有可能实现输出光在一定波段的调制输出.

参考文献

- [1] Attacalite C, Nguer A, Cannuccia E, Gruning M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 9533
- [2] Li P, Zhou R, Zeng X C 2014 *Nanoscale* **6** 11685
- [3] Lin S S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 3951
- [4] Lin X, Lin S, Xu Y, Chen H 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 9057
- [5] Lin X, Lin S, Xu Y, Hakro A A, Hasan T, Zhang B, Yu B, Luo J, Li E, Chen H 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2131
- [6] Shi Z, Zhang Z, Kutana A, Yakobson B I 2015 *ACS Nano* **9** 9802
- [7] Sahin H, Cahangirov S, Topsakal M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger R T, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155453
- [8] Bekaroglu E, Topsakal M, Cahangirov S, Ciraci S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075433
- [9] Houmad M, Zaari H, Benyoussef A, Kenz A E, Ez-Zahraouy H 2015 *Carbon* **94** 1021
- [10] Hsueh H C, Guo G Y, Louie S G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085404

- [11] Lu T Y, Liao X X, Wang H Q, Zheng J C 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 10062
- [12] Wu I J, Guo G Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 035343
- [13] Yun W S, Han S W, Hong S C, Kim I G, Lee J D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 033305
- [14] Zhang Y, Hu C H, Wen Y H, Wu S Q, Zhu Z Z 2011 *New J. Phys.* **13** 063047
- [15] Wu I J, Guo G Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035447
- [16] Kaplan D, Swaminathan V, Recine G, Balu R, Karna S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 183701
- [17] Pan L, Liu H J, Wen Y W, Tan X J, Lv H Y, Shi J, Tang X F 2011 *Phys. Lett. A* **375** 614
- [18] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [19] Materials Studio 4.0, Inc.: San Diego, 2006 CASTEP <http://accelrys.com/products/materials-studio/index.html> [2018-7-9]
- [20] Tran F, Blaha P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401
- [21] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [22] Dewhurst K, Sharma S, Nordström L, Cricchio F, Bultmark F, Gräs O, Gross H <http://elk.sourceforge.net/> [2018-7-9]
- [23] Aversa C, Sipe J E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14636
- [24] Sipe J E, Ghahramani E 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11705
- [25] Dadsetani M, Omid A R 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 16263
- [26] Hughes J L P, Sipe J E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10751
- [27] Rashkeev S N, Lambrecht W R L, Segall B 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3905
- [28] Sharma S, Ambrosch-Draxl C 2004 *Phys. Scr.* **2004** 128
- [29] Sharma S, Dewhurst J K, Ambrosch-Draxl C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 165332
- [30] Wang C Y, Guo G Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 13268
- [31] Boyd R W 2003 *Nonlinear Optics* (2nd Ed.) (San Diego: Academic Press)
- [32] Ye P X 2007 *Nonlinear Optical Physics* (1st Ed.) (Beijing: Beijing University Press) p31 (in Chinese) [叶佩弦 2007 非线性光学物理 (第1版) (北京: 北京大学出版社) 第31页]
- [33] Guo G Y, Lin J C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 049901
- [34] Guo G Y, Lin J C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075416
- [35] Lan Y Z 2017 *Comput. Mat. Sci.* **138** 213
- [36] Gao C, Qiu S J, Du W S, Hou C Q, Guo H Y, Yang Z F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 044211 (in Chinese) [高潮, 邱少君, 杜渭松, 侯超奇, 郭红艳, 杨钊飞 2011 物理学报 **60** 044211]
- [37] Huang X M, Tao L M, Guo Y H, Gao Y, Wang C K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2570 (in Chinese) [黄晓明, 陶丽敏, 郭雅慧, 高云, 王传奎 2007 物理学报 **56** 2570]
- [38] Lan Y Z 2018 *Comput. Mat. Sci.* **151** 231
- [39] Aspnes D E 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4648
- [40] Kumar N, Najmaei S, Cui Q, Ceballos F, Ajayan P M, Lou J, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161403
- [41] Li Y, Rao Y, Mak K F, You Y, Wang S, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [42] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, Mak K F, de Paula A M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 201401
- [43] Wang H, Qian X 2017 *Nano Lett.* **17** 5027
- [44] Grüning M, Attaccalite C 2014 *Phys. Rev. B* **89** 081102
- [45] Grüning M, Attaccalite C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 199901
- [46] Tao L, Long H, Zhou B, Yu S F, Lau S P, Chai Y, Fung K H, Tsang Y H, Yao J, Xu D 2014 *Nanoscale* **6** 9713
- [47] Woodward R I, Murray R T, Phelan C F, de Oliveira R E P, Runcorn T H, Kelleher E J R, Li S, de Oliveira E C, Fechine G J M, Eda G, de Matos C J S 2017 *2D Mater.* **4** 011006

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide*

Shi Jia-Yu Lan You-Zhao[†]

(College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(Received 10 July 2018; revised manuscript received 5 September 2018)

Abstract

Two-dimensional layered silicon carbide (2d-SiC), a semiconductor with graphene-like structure, has potential applications in nonlinear optical frequency conversion. The effect of stacking and strain on the nonlinear second harmonic generation (SHG) coefficient are studied by using the first-principles calculation of the all-electron full-potential linearized augmented-plane wave combined with the sum-over-states method. The analysis of physical origin of the SHG process shows that the single-particle transition channel formed by three bands dominates the SHG process of 2d-SiC. The interband motion of electrons is significantly tuned by the intraband motion. The angle dependence of the SHG coefficient of 2d-SiC is given as a reference for future experiments. A tunable SHG enhancement could be obtained by straining 2d-SiC.

Keywords: two-dimensional layered silicon carbide, nonlinear optical second harmonic, angular dependence, strain

PACS: 78.67.-n, 42.70.Nq, 78.67.Pt, 77.80.bn

DOI: [10.7498/aps.67.20181337](https://doi.org/10.7498/aps.67.20181337)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21303164).

[†] Corresponding author. E-mail: lyzhao@zjnu.cn