

层状 IV-VI 硫族化合物的光电特性研究*

李月富¹⁾ 郭颖^{1†)} 李一卓¹⁾ 孟豪¹⁾ 潘峰^{1†)} 吕劲^{2†)}

1) (陕西理工大学, 物理与电信工程学院, 汉中 723001)

2) (北京大学物理学院, 北京 100867)

摘要

二维 IV-VI 硫族化合物 MX (M=Sn、Ge; X=S、Se 和 Te) 作为新型半导体材料, 具有合适的带隙和优异的光电特性而引起广泛关注。本文基于密度泛函理论系统研究了层数对二维 MX 材料的能带结构、电子态密度和光吸收系数的影响。发现随着层数的增加 (从 1 层增至 5 层), MX 的带隙值不仅会减小, 带隙类型也会随层数的增加而变化, 其中 GeSe 由单层的直接带隙变为多层的间接带隙, GeS 由单层的间接带隙变为多层的直接带隙, SnTe 由 1-4 层的间接带隙变为 5 层的直接带隙。MX 的吸收边随层数的增加向长波方向移动, 光吸收系数的数量级从 1 层的 10^4 cm^{-1} 增加到 5 层的 10^5 cm^{-1} 。层数可以调控 MX 材料的光电性质, 使 MX 作为后摩尔时代光电器件理想沟道材料成为可能。

关键词: 密度泛函, 能带调控, 光学特性, 二维材料

PACS: 71.20.-b, 78.67.-n, 73.22.-f, 78.20.Ci

*国家自然科学基金(批准号: 12274002、12174238)和陕西理工大学人才引进项目(批准号: SLGRC202401、SLGRCQD2134)资助的课题。

† 通讯作者.E-mail: guosophia@163.com, panfeng@snut.edu.cn, jinglu@pku.edu.cn

1 引言

石墨烯自 2004 年被 Novoselov 等^[1]人通过机械剥离法从石墨中得到后, 由于其优异的物理特性而受到广泛关注, 从此开启了二维 (2D) 材料的时代。2D 半导体材料由于其原子级的厚度、优异的静电控制能力和多样的光电性能成为硅 (Si) 基替代材料^[2]。许多新的 2D 半导体材料, 如 MoS₂、InSe 和 Bi₂O₂Se 等已经在理论上或实验上被证明是场效应晶体管 (FET) 的合适沟道材料^[3-8]。例如, 理论和实验都证明 InSe MOSFET 具有超越 Si 基的优异性能^[5, 6]。北京大学彭练矛课题组制备了 2D 10 nm 超短沟道弹道 InSe MOSFET, 首次使得 2D 晶体管实际性能超过 Intel 商用 10 nm 节点的硅基 Fin 晶体管, 并且将 2D 晶体管的工作电压降到 0.5 V, 这也是世界上迄今速度最快、能耗最低的 2D 半导体晶体管^[5]。因此 2D 半导体晶体管将成为后摩尔时代集成电路的重要部分^[7, 9-13]。2D IV-VI 族化合物 MX (M=Ge、Sn; X=S、Se 和 Te) 具有类似黑磷烯的 pucked 结构, 表现出各向异性的物理特征^[14, 15]。相较于许多含稀有或重金属元素的半导体材料, MX 主要来源于广泛、环境负担较小的主族元素组成, 在低成本、可持续光电子器件开发方面具有潜在优势^[16-19]。其单层或多层结构易于从块体剥离^[20-23], 同时本征单层 MX 具有合适的带隙[0.70-2.74 eV]^[24-29], 覆盖了部分可见光和近红外光波段。另外 MX 还表现出较强的光吸收能力^[30-32], 因此具备制作成光电器件的潜质。实验上, 由层状 MX 材料制备而成的 GeS 光电探测器具有超高的探测率 (2.35×10^{13} Jones)^[33], 可与商用 Si 基光电探测器相媲美。单层 SnSe 光电探测器的探测率达到 4.08×10^{10} Jones, 且响应率为 9.27 A/W^[14], 显示出良好的光响应特性。2D MX 在外场、压力和厚度改变的情况下具有直接和间接带隙互换的特征^[34], 从而赋予其优异的能带工程可调性。2D MX 异质结 GeS/GeSe (GeS/GeTe) 隧穿场效应管^[35]已被理论证明其亚阈值摆幅低于传统热力学极限, 展现出在电子器件中的潜在优势。因此 2D MX 凭借其优异的结构稳定性、可调带隙和强光吸收能力, 在电子和光电器件等方面有优异的应用前景。

能带工程是半导体和光电子材料领域的核心技术。通过能带工程技术^[36-38]可实现 2D 半导体材料的带隙宽度、带隙类型和载流子输运行为的改变, 进而拓展其在 FET 器件和光电探测器中的应用。能带工程可根据调控机制划分为应

变工程、电场调控、层数调控、掺杂调控和异质结构等多种方式^[39-42]，其中，层数调控是最直接和高度可控的技术。对于 2D MX 而言，随着厚度的减薄，层间轨道耦合减弱，量子限域效应增强，导致其带隙宽度、类型和光吸收系数发生改变。如 SnTe 的带隙值从 1L 的 0.83 eV 变到了 6L 的 0.49 eV^[25]，GeSe 的光吸收系数从 1L 的 $1.92 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 到块状的 $2.68 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ^[26]。因此，研究层数对 2D MX 光电性质的调控，有助于设计高效的光电器件至关重要。

本文为明确所研究材料能否应用于电子和光电器件领域，采用带隙大小以及光吸收范围作为主要评价指标，利用密度泛函理论（DFT）系统的研究了 MX 的层数对能带结构、带隙类型、电子态密度分布和光吸收系数的关系，发现层数对能带的类型、带隙值大小和光吸收系数都具有调控作用。

2 计算细节

本文采用基于密度泛函理论的 VASP 软件计算 MX 的电子特性，Materials Studio 软件模拟 MX 的光学性质。所有计算均采用平面波基组与赝势方法实现，交换关联泛函选用广义梯度近似（GGA）下的 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函描述电子与电子之间的相互作用。尽管 PBE 泛函普遍存在低估半导体带隙的现象，但其能够较好地描述随层数变化引起的电子结构以及演化规律，已被广泛应用于 2D 半导体材料的能带结构研究，因此 PBE 方法能够满足本研究对于相对变化趋势和物理机制分析的需求。在电子结构计算之前，首先对体系进行充分的结构弛豫，直至体系总能收敛至 10^{-6} eV 以内，且各原子所受 Hellmann-Feynman 力小于 $10^{-3} \text{ eV/\AA}$ 。平面波截断能一般设置为 400-500 eV，以保证基组展开的收敛性。对于 2D MX，自洽场（SCF）计算通常采用 Monkhorst-Pack 方法生成的 k 点网格进行布里渊区采样，如布里渊区取为 $24 \times 24 \times 1$ ^[43]，以确保电荷密度和总能量计算结果的准确性。为避免相邻晶胞之间的关联，在层状 MX 结构的垂直方向上加入了约 20 Å 的真空层。

1L-5L MX 的光学性质可从复介电函数中获得，即： $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ，其中 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别表示复介电函数的实部与虚部。可通过以下方程组得到 MX 的光吸收系数^[44]：

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \Psi_k^c | u \cdot r | \Psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中, ω 表示光的频率, r 表示入射电场的偏振方向, u 表示电子的动量算符, Ψ_k^c 表示空态, Ψ_k^v 表示占据态, E_k^c 表示空态的能量, E_k^v 表示占据态的能量, Ω 表示原胞体积, e 和 P 分别表示电荷和主值。

3 MX 结果与讨论

3.1 MX 的基本结构

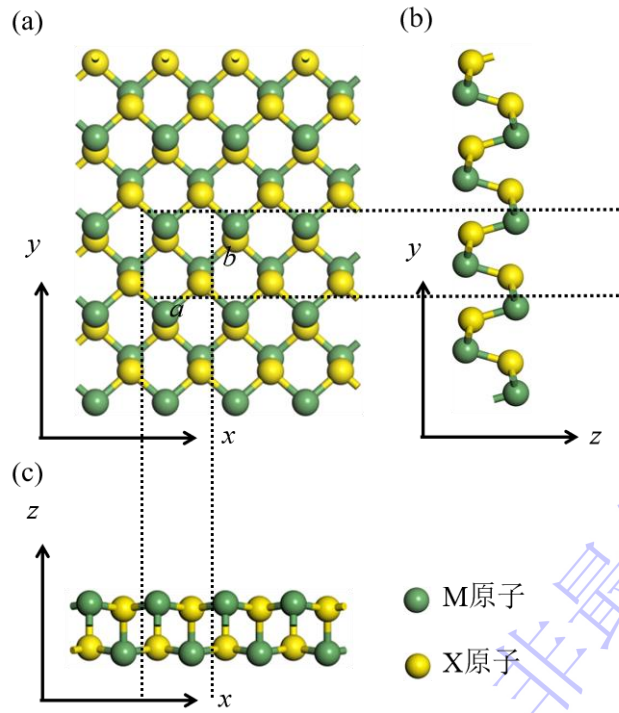


图 1 MX 结构示意图

Fig. 1. Atomic structure of MX

单层 MX 是一种层状正交晶体结构, 如图 1 (a) 所示, 黑色矩形虚线框表示一个晶胞, 该晶胞内有两个 M 原子和两个 X 原子, 一个 M 原子与三个 X 原子相邻形成共价键^[45]。图 1 (b) 和 (c) 为该晶胞的侧视图, 分别为 armchair 方向和 zigzag 方向。为评估单层 MX 的动力学稳定性, 我们进一步计算了其声

子色散关系（图 2）。如图 2 所示，单层 MX 未观察到虚频，因此，本文研究的单层 MX 在动力学上是稳定的。此外，已有实验成功制备了少层 SnS、GeS、SnSe 和 GeSe^[18, 46-49]。对于单层或少层结构 SnTe 和 GeTe，目前仍主要属于理论预测体系^[50, 51]，其实际稳定性和可制备性仍需进一步验证。

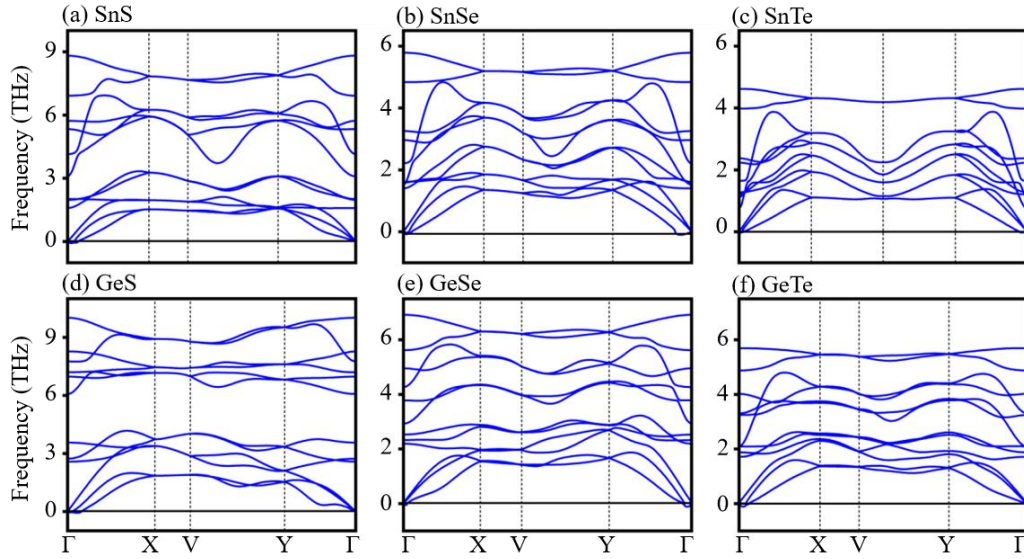


图 2 单层 MX 的声子色散关系 (a) SnS; (b) SnSe; (c) SnTe; (d) GeS; (e) GeSe; (f) GeTe

Fig. 2. Calculated phonon dispersion relations of monolayer MX compounds: (a) SnS, (b) SnSe, (c) SnTe, (d) GeS, (e) GeSe, and (f) GeTe.

3.2 MX 的能带结构与层数关系研究

图 3 分别是 1L-5L MX 的能带结构图。1L-5L MX 的带隙值随层数的增加而减小（如表 1 所示），且 GeS、GeSe 和 SnTe 的带隙类型也随层数的变化而变化。GeS 随层数的增加由单层的间接带隙变为 2L-5L 时的直接带隙，GeSe 由单层的直接带隙变为 2L-5L 时的间接带隙，SnTe 由 1L-4L 的间接带隙变为 5L 时的直接带隙。1L-5L MX 带隙值随层数增加而减小的现象可归因于量子限域效应与层间相互作用的共同作用^[52-54]。在单层 MX 极限下，强烈的量子限域效应导致能级离散化增强，从而表现出较大的带隙。当层数增加时，MX 在垂直方向的限制逐渐减弱，电子波函数的空间延展增强，使得能级间距减小，进而引起带隙收缩。对于单层 GeS，其价带顶（VBM）主要由 S 原子的 p_z （图 3 蓝色线）轨道组成，导带底（CBM）主要由 Ge 原子的 p_x （图 3 红色线）轨道组成，使 1L GeS 的 VBM 位于 X 点，CBM 位于 X- Γ 区域，因此 1L GeS 为间接

带隙。当层数增加至 2L-5L 时，层间相互作用逐渐增强。相比于 Ge-p_x 轨道， Ge-p_z （图 3 粉红色线）轨道对层间相互作用更敏感，使 2L-5L GeS 的 CBM 由 Ge-p_z 轨道组成，导致导带边缘发生重构。重构后的 CBM 与 VBM 位于同一 X 点，因此 GeS 由间接带隙转变为直接带隙。单层 GeSe 的 VBM 和 CBM 分别主要由 Se-p_x （图 3 深蓝色线）和 Ge-p_x 贡献，两者都处于 X- Γ 区域，是直接带隙。随层数增加，GeSe 的 CBM 逐渐由 Ge-p_x 主导向 Ge-p_y （图 3 浅粉色线）为主导转变，使其从 X- Γ 区域移至 M-X 区域，最终 GeSe 由直接带隙变为间接带隙。1L-4L SnTe 的 VBM 主要由 Te-p_y （图 3 浅蓝色线）贡献，位于 M-X 区域，CBM 主要由 Sn-p_x 贡献，位于 X- Γ 区域，表现为间接带隙。随着层数进一步增加至 5L，层间相互作用增强 Te-p_x 和 Te-p_z 贡献，使 VBM 由 Te-p_x 和 Te-p_z 主导，并移至 X- Γ 区域，因此 SnTe 由间接带隙转变为直接带隙。相比之下，SnS、SnSe 以及 GeTe 虽然同样表现出随层数增加带隙逐渐减小的趋势，但在所研究的层数范围内其带隙类型始终保持不变。具体而言，1L-5L SnS 和 SnSe 的 VBM 与 CBM 分别持续由 X- p_y 轨道和 M- p_x 轨道主导，而 GeTe 中 CBM 虽经历由 Ge-p_y 和 p_z 向 Te-p_x 轨道主导的转变，但层间耦合尚不足以改变 CBM 和 VBM 的相对能谷位置^[55]，因此未发生带隙类型的转变。已有研究同样指出^[56-58]，SnS 和 SnSe 在层数演化过程中虽然 CBM 和 VBM 的位置改变，但并不会引起带隙类型的转变，这与上述结果一致。因此层数调控能够有效改变 2D MX 材料的能带结构，为其在高性能光电探测器、场效应晶体管及可调谐光电子器件中的应用提供了重要的物理基础，同时也为基于能带工程的多功能器件设计提供了新的调控维度。

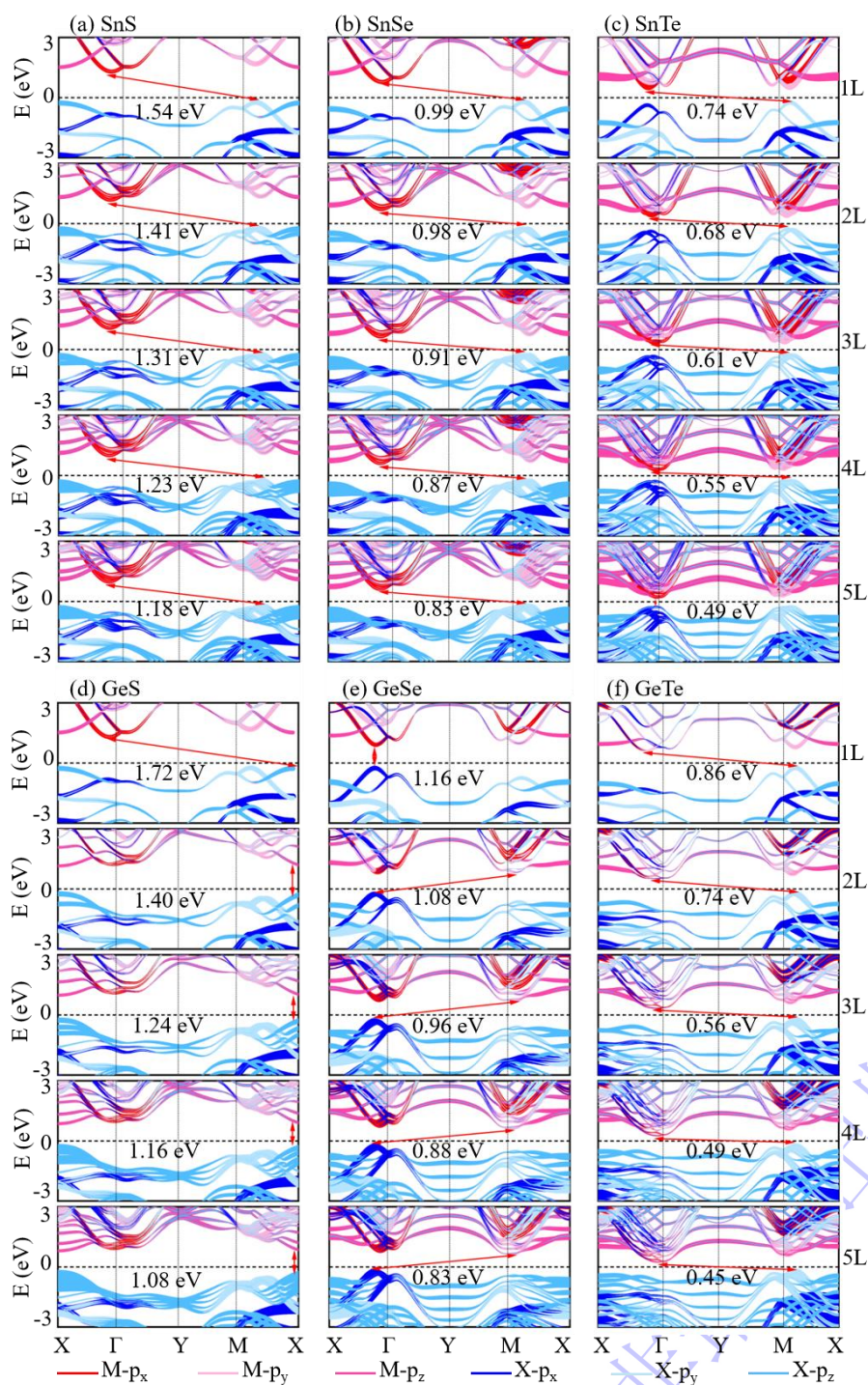


图 3 1L-5L MX 能带结构图 (a) SnS; (b) SnSe; (c) SnTe; (d) GeS; (e) GeSe; (f) GeTe

Fig. 3. Band structure diagram of MX (a) SnS; (b) SnSe; (c) SnTe; (d) GeS; (e) GeSe; (f) GeTe

表 1 1L-5L MX 的带隙数值和类型 (I 表示间接带隙、D 表示直接带隙)

Table 1 Bandgap values and types of 1L-5L MX

(I represents indirect bandgap, D represents direct bandgap)

MX	层数				
	1L	2L	3L	4L	5L
SnS	1.54 eV (I)	1.41 eV (I)	1.31 eV (I)	1.23 eV (I)	1.18 eV (I)

MX	层数				
	1L	2L	3L	4L	5L
GeS	1.72 eV (I)	1.40 eV (D)	1.24 eV (D)	1.16 eV (D)	1.08 eV (D)
SnSe	0.99 eV (I)	0.98 eV (I)	0.91 eV (I)	0.87 eV (I)	0.83 eV (I)
GeSe	1.16 eV (D)	1.08 eV (I)	0.96 eV (I)	0.88 eV (I)	0.83 eV (I)
SnTe	0.74 eV (I)	0.68 eV (I)	0.61 eV (I)	0.55 eV (I)	0.49 eV (D)
GeTe	0.86 eV (I)	0.74 eV (I)	0.56 eV (I)	0.49 eV (I)	0.45 eV (I)

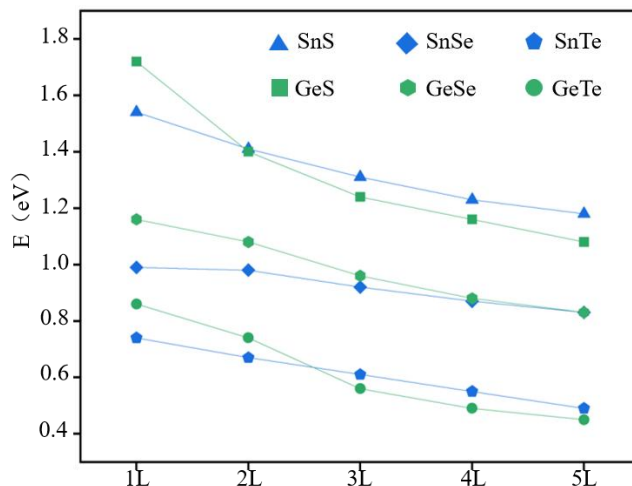


图 4 MX 带隙值随层数变化趋势

Fig. 4. The trend of MX band gap value as a function of layer number

表 1 是 1L-5L MX 的带隙数值和类型。已有相关理论得到的少层 MX 带隙值与本文计算结果相近^[59, 60]，例如，采用 HSE 计算的 1L SnSe 带隙值 (1.01 eV) 与本文 SnSe 的值 (0.98 eV) 相近，因此 PBE 方法能够满足研究需求。由表 1 可知虽然 MX 的带隙值随层数的增加而减小，但是相邻层数的带隙值差却不一定呈线性。SnS 和 GeS 随层数增加其相邻层数的带隙值差越来越小，例如 1L-5L SnS 的相邻带隙值差分别为：0.13 eV、0.10 eV、0.08 eV 和 0.02 eV，即它们带隙值的大小变化随层数增加而趋于缓慢（图 4 三角形所示）。GeSe（SnSe 和 GeTe）相邻层的带隙差值分别为：0.08（0.01、0.12） eV、0.12（0.06、0.18） eV、0.08（0.05、0.07） eV 和 0.05（0.04、0.04） eV，其带隙值的大小变化随层数增加带隙的减小速度先大后小（如图 4 六边形所示）；1L-5L SnTe 随层数增加其相邻带隙值差不变，约为 0.06 eV，即带隙值大小变化随层数的增加而均匀减少（图 4 五边形所示），因此 SnTe 带隙随层数增加的曲线是最平缓的。还发现 1L-5L MX 材料当 M 原子相同时，带隙值随着 X 的原子序数增大而减小，1L-5L GeX（X=S、Se 和 Te）的带隙值从 X 为 S 时的 1.72 eV 减小到 Se 时的 1.16 eV 再至 Te 时的 0.86 eV^[39]。而 1L MS、MSe 和 MTe（M=Ge 和 Sn）的带

隙值则随 M 原子序数的增大而减小，例如 1L MS 的带隙值由 M 为 Ge 原子时的 1.72 eV 减小到 Sn 原子时的 1.54 eV。因此，MX 体系的带隙演化不仅受层数调控影响，还与元素组成密切相关，其非线性变化特征反映了量子限域效应与层间耦合效应之间的复杂竞争关系，同时也体现了原子轨道能级与成键强度随元素种类变化的协同调制作用。

3.3 MX 的电子态密度

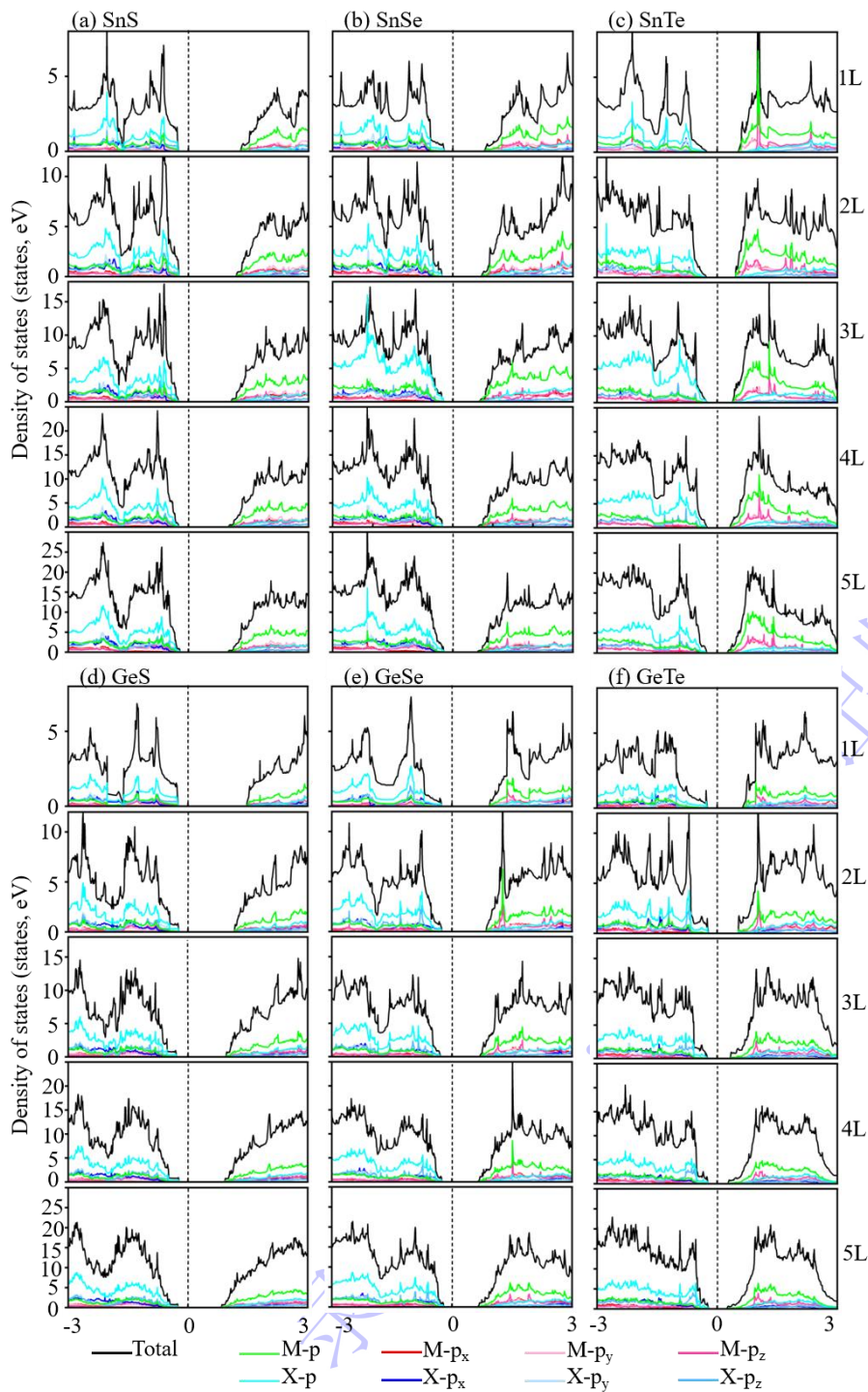


图 5 1L-5L MX 的电子态密度图 (a) SnS; (b) SnSe; (c) SnTe; (d) GeS; (e) GeSe; (f) GeTe;
Fig. 5. The electronic density of states diagram of 1L-5L MX (a) SnS; (b) SnSe; (c) SnTe; (d)
GeS; (e) GeSe; (f) GeTe.

如图 5 是 1L-5L MX 的电子态密度分布图。随着层数的增加, 1L-5L MX 总态密度 (黑色曲线) 的值一直在增大^[25]。1L-5L MX 价带区总态密度贡献最大的是 X 原子的 p 轨道 (青色曲线), 导带区总态密度贡献最大的是 M 原子的 p 轨道 (绿色曲线)。此外, 费米能级附近的态密度分布进一步表明, 价带区更接近费米能级, 体系整体呈现 p 型半导体特性。这一结论与能带结构分析结果保持一致, 验证了电子结构计算的可靠性。

3.4 MX 的光吸收系数

图 6 是 1L-5L MX 的光吸收系数图。1L-5L MX 的吸收边随着层数的增加而向波长变长的方向移动, 如图 6 中黑色框部分, 这是由于随着层数增加, 增强的层间作用和减弱的量子限域效应共同导致带隙值持续减小。由于吸收边对应最低允许光学跃迁能量, 其位置与带隙值大小密切相关, 因此带隙减小使吸收边逐渐向低能量 (长波长) 方向移动, 表现为明显的红移现象。SnS (1L-3L)、GeS (1L-5L)、SnSe (1L-2L)、GeSe (1L-3L)、SnTe (1L-3L) 和 GeTe (1L-3L) 最大吸收峰发生蓝移^[61], 同时, SnS (3L-5L)、SnSe (2L-5L)、GeSe (3L-5L)、SnTe (3L-5L) 和 GeTe (3L-5L) 最大吸收峰出现红移 (图 6 中圆点表示 1L-5L MX 的最大吸收系数), 例如, 单层 SnS 最大吸收峰位于 262.89 nm, 3L 时移动至 255.88 nm, 5L 时移动至 263.25 nm。

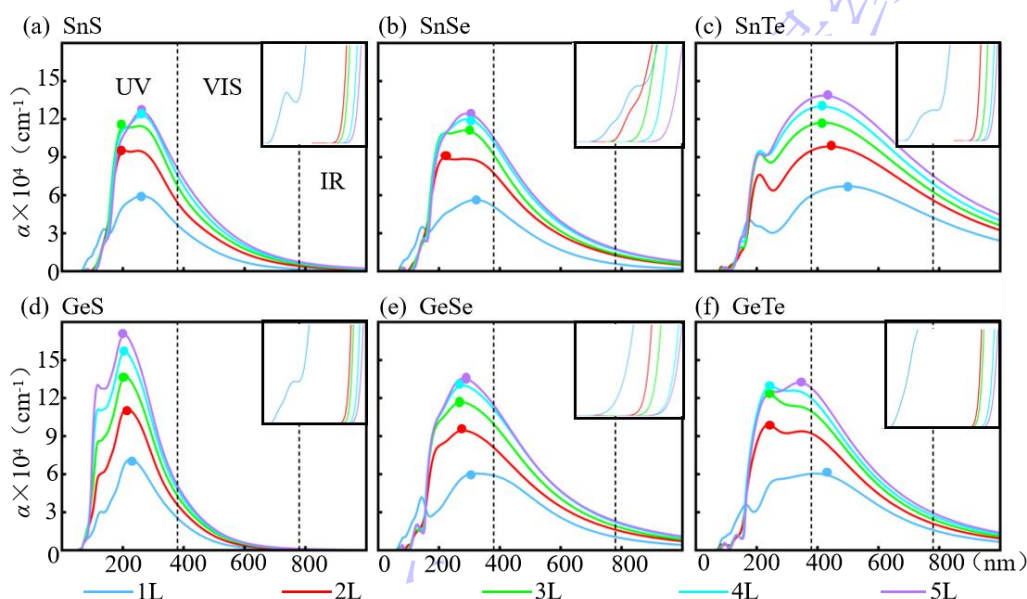


图 6 1-5L MX 的光吸收系数图 (a) SnS; (b) SnSe; (c) SnTe; (d) GeS; (e) GeSe; (f) GeTe
Fig. 6. The light absorption coefficient diagram of 1L-5L MX (a) SnS; (b) SnSe; (c)SnTe; (d)
GeS; (e) GeSe; (f) GeTe

1L-5L MX 的最大光吸收系数值如表 2 所示, 其值随层数的增加而增大 (如图 7), 这是由于 2D MX 随着层数增加, VBM 和 CBM 附近的电子态密度逐渐提高 (图 3 显示), 使带边附近可参与光学跃迁的电子态数目增加, 从而提高了光子被吸收的概率, 最终导致光吸收系数显著增强。以 SnS 为例, 1L-5L 相邻层 SnS 最大吸收系数值分别相差 $3.37 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2.00 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $8.00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3.00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 即 MX 的最大光吸收系数值的增长幅度随层数的增加而缓慢增大 (如图 7)。当波长处于紫外光 (UV) 范围时, 1L-5L MX 对光具有较强的吸收, 可见光 (VIS) 波段次之。在红外 (IR) 波段时, SnS 和 GeS 对光的吸收几乎为零, SnSe 和 GeSe 有少量吸收, 而 SnTe 和 GeTe 较大, 说明 SnTe 和 GeTe 对光的吸收范围最广。

值得注意的是, 与典型光伏材料 (Si、GaAs) 相比, 2D 半导体 Si 在紫外光区的吸收系数通常在 10^5 cm^{-1} ^[62], GaAs 的吸收系数在红外光可达 10^4 - 10^5 cm^{-1} ^[63], 而本文研究的 MX 材料在紫外光和部分可见光范围内均保持 10^5 cm^{-1} 量级的吸收系数, 表明其光吸收能力可与传统高性能光伏材料 Si 和 GaAs 相媲美。可见, 层数调控可有效实现 2D MX 材料吸收系数的精准调控, 使其在高性能光伏器件与光电子器件中具有重要应用价值。此外, 本文的光吸收系数是基于相关介电函数计算得到的, 其本质上采用了独立粒子近似, 仅考虑带间电子跃迁, 而没有考虑增强的库伦作用为形成电子-空穴束缚激子态。对于 2D 半导体材料, 由于介电屏蔽减弱和库仑相互作用增强, 可能形成束缚激子态, 从而对吸收边位置及吸收峰特征产生影响。因此, 本文得到的光吸收系数主要用于表征材料对层数依赖行为的变化趋势。若需对激子效应进行更精确的定量描述, 则需要进一步结合 GW-BSE 等方法开展研究, 这也是未来值得深入探索的方向。

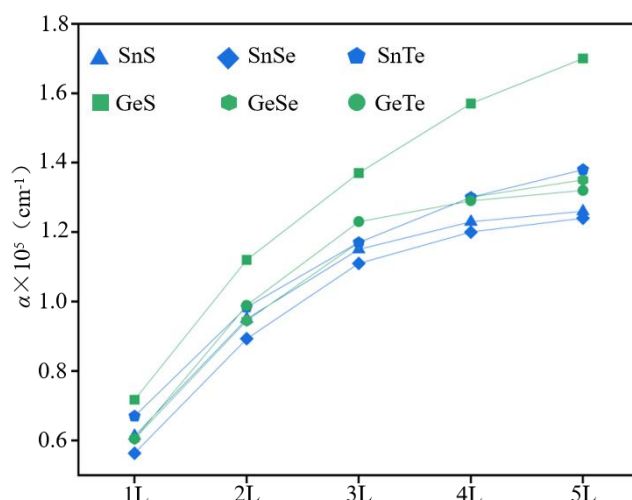


图 7 1L-5L MX 光吸收系数随层数变化趋势

Fig. 7. The trend of MX optical absorption coefficient as a function of layer number

表 2 1L-5L MX 的光学吸收系数 ($\alpha \times 10^5$)

Table 2 Optical absorption coefficients of 1L-5L MX ($\alpha \times 10^5$)

MX	层数				
	1L	2L	3L	4L	5L
SnS	0.613	0.950	1.15	1.23	1.26
GeS	0.717	1.12	1.37	1.57	1.70
SnSe	0.563	0.893	1.11	1.20	1.24
GeSe	0.605	0.945	1.17	1.30	1.35
SnTe	0.670	0.984	1.17	1.30	1.38
GeTe	0.605	0.989	1.23	1.29	1.32

4 总结

本文基于 DFT 计算了 1L-5L MX 的光电特性。结果表明：1L-5L MX 的带隙值的大小随层数增加而减小，带隙类型会在直接带隙和间接带隙间相互转化，而层数增加不改变各轨道贡献的基本分布特征（即价带顶仍主要由 X-p 轨道主导，导带底主要由 M-p 轨道主导），但会整体增大态密度数值。随着层数的增加，1L-5L MX 的光吸收系数增大（其数值达到了 10^5 cm^{-1} 数量级），且在紫外光和可见光范围内表现出超高的光吸收特性。除揭示 MX 材料层数依赖的电子结构与光学性质演化规律外，本工作为筛选理想的 2D FET 沟道材料提供了重要理论依据。研究表明，1L GeS 和 1L-5L SnS 始终保持带隙值在 1 eV 以上且为间接带隙，适合作低漏电流 FET 沟道材料；1L-5L GeSe 和 SnSe 的带隙范围在 1.16-0.83 eV 和 0.99-0.83 eV，满足沟道材料的基本要求，其中 1L GeSe 是直接带隙同时具有其较强的光吸收能力，更适合光电子器件应用；1L-5L SnTe 和 GeTe 的带隙较小，但

光吸收范围覆盖全波段，因此适合作为光电探测器。此外，本文揭示的层间相互作用及其对带边态演化的影响机制（主要源于带边缘由 Ge(Sn)-p 轨道），可为 MX 基范德华异质结的设计提供理论指导。未来可结合应变调控、外电场调控以及异质结构筑等策略，进一步探索该类二维材料在电子和光电子器件中的应用潜力。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Liu Y, Duan X D, Shin H J, Park S, Huang Y, Duan X F 2021 *Nature* **591** 43
- [3] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99–102
- [4] Quhe R, Liu J, Wu J, Yang J, Wang Y, Li Q, Li T, Guo Y, Yang J, Peng H, Lei M, Lu J 2019 *Nanoscale* **11** 532
- [5] Jiang J, Xu L, Qiu C, Peng L M 2023 *Nature* **616** 470
- [6] Wang Y, Fei R, Quhe R, Li J, Zhang H, Zhang X, Shi B, Xiao L, Song Z, Yang J, Shi J, Pan F, Lu J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 23344
- [7] He J, Ge J, Xue J, Xia T, Dai Y, Wang S, Li W, Lin Z 2025 *Nat. Electron.* **8** 244
- [8] Wang Z, Jin M, Song K, Wang Z, Zhang Z, Lin S, Ji H, Sun M, Wang S, Chen J, Liu H, Zhang Y, Liu X, Han L 2026 *Adv. Mater.* **38** e06506
- [9] Zeng S, Liu C, Zhou P 2024 *Nat. Rev. Electron. Eng.* **1** 335
- [10] Goel N, Kumar R 2025 *Nano-Micro Lett.* **17** 1-42
- [11] Upamanyu K, Sharma M, Das H, Kalita P K 2026 *Curr. Appl. Phys.* **88** 1-9
- [12] Lee D 2025 *Crystals* **15** 1-22
- [13] Qin L, Wang L 2025 *Nano-Micro Lett.* **17** 1-53
- [14] Yu Y, Xiong T, Guo Z, Hou S, Yang J, Liu Y Y, Gu H, Wei Z 2022 *Fundam. Res.* **2** 985

- [15]Zhao M, Hao Y, Zhang C, Zhai R, Liu B, Liu W, Wang C, Jafri S H M, Razaq A, Papadakis R, Liu J, Ye X, Zheng X, Li H 2022 *Crystals* **12** 1087
- [16]Sarkar A S 2025 *Front. Electron.* **6** 1651937
- [17]Shu Z, Wang B, Cui X, Yan X, Yan H, Jia H, Cai Y 2023 *Chem. Eng. J.* **454** 140242
- [18]Buruiana A T, Mihai C, Kuncser V, Velea A 2025 *Materials* **18** 1530
- [19]Valiollahi Z, Dehdast M, Zhou C L, Li P, Neshat M 2025 *Int. J. Heat Mass Transf.* **250** 127226
- [20]Liu S, Sun N, Liu M, Sucharitakul S, Gao X P A 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 115109
- [21]Li Z, Wang Q, Yang X, Song S, Wang J, Wang S F 2022 *Chem. Eng. J.* **430** 113049
- [22]Hu X, Huang P, Liu K, Jin B, Zhang X, Zhang X, Zhou X, Zhai T 2019 *ACS Appl.Mater. Interfaces* **11** 23353
- [23]Li H, Xu P, Lu J 2019 *Nanoscale* **11** 23392
- [24]Guo Y, Zhao G, Pan F, Quhe R, Lu J 2022 *J. Electron. Mater.* **51** 4824
- [25]Li Y, Ding T, Sang D K, Wu M, Li J, Wang C, Liu F, Zhang H, Xie H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 4181
- [26]Batool A, Saleem M I, Zhu Y, Ma X, Cao C 2025 *Comput. Mater. Sci.* **259** 114138
- [27]Mehmood S, Xia Y, Qu F, Hu W 2025 *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **726** 117101
- [28]Huang L, Wu F, Li J 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 114708
- [29]Xu L, Yang M, Wang S J, Feng Y P 2017 *Phys. Rev. B* **95** 235434
- [30]Li Z, Liu X, Wang X, Yang Y, Liu S C, Shi W, Li Y, Xing X, Xue D J, Hu J S 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 914
- [31]Shen Y, Zhang Y, Huo J, Li X, Yan Z, Pan Y, Sun W, Deng N, Kang W 2023 *J. Energy Storage* **69** 107958
- [32]Kamble G U, Shin S W, Park S W, Gaikwad M A, Karade V C, Jang J S, Park Y,

- Ghorpade U V, Suryawanshi M P, Kim J H 2023 *Solar RRL* **7** 2300502
- [33]Ulagaanathan R K, Lu Y Y, Kuo C J, Tamalampudi S R, Sankar R, Boopathi K M, Anand A, Yadav K, Mathew R J, Liu C R, Chou F C, Chen Y T 2016 *Nanoscale* **8** 2284
- [34]Li Z Y, Liu M Y, Huang Y, Chen Q Y, Cao C, He Y 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 214
- [35]Li H, Wang Q, Liu F, Lu J 2022 *Appl. Surf. Sci.* **602** 154297
- [36]Bradford J, Dewes B T, Shiffa M, Cottam N D, Rahman K, Cheng T S, Novikov S V, Makarovskiy O, O'Shea J N, Beton P H, Lara - Avila S, Harknett J, Greenaway M T, Patanè A 2024 *Small* **40** 2404809
- [37]Zeng Q, Wang H, Fu W, Gong Y, Zhou W, Ajayan P M, Lou J, Liu Z 2014 *Small* **11** 1868
- [38]Lu Q, Ma H, Lu R 2023 *Chin. Sci. Bull.* **68** 1829
- [39]Tran K, Spencer M J S 2025 *Nanoscale* **17** 9174
- [40]Jangir A, Ho D T, Schwingenschlögl U 2025 *Mater. Adv.* **6** 196
- [41]Mamani Gonzalo F, Jeomar Piotrowski M, Rodriguez Delgado E, Polo Bravo C A, Chacaltana García J A, Ayala Arenas J S, Mamani Flores E 2024 *Sci. Rep.* **14** 1-13
- [42]Cheng K, Wu P, Hu W, Zhang G, Guo S, Guo S, Su Y 2025 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27** 12060
- [43]Zhang L, Shen Y H, Tang C Y, Wu K P, Zhang P Z, Liu F, Hou J W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 117101 (in Chinese) [张冷 沈宇皓 汤朝阳 吴孔平 张鹏展 刘飞 侯纪伟 物理学报 **73** 117101]
- [44]Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 4876
- [45]Pallavolu M R, Minnam Reddy V R, Guddeti P R, Park C 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.* **30** 15980
- [46]Sarkar A S, Mushtaq A, Kushavah D, Pal S K 2020 *npj 2D Mater. Appl.* **4** 1-9
- [47]Cho S H, Cho K, Park N W, Park S, Koh J H, Lee S K 2017 *Nanoscale Res. Lett.*

[48]Pandit A, Hamad B 2022 *J. Phys.: Condens. Matter* **35** 1-9

[49]Bianca G, Zappia M I, Bellani S, Sofer Z, Serri M, Najafi L, Oropesa-Nuñez R, Martín-García B, Hartman T, Leoncino L, Sedmidubský D, Pellegrini V, Chiarello G, Bonaccorso F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 48598

[50]Wan W, Liu C, Xiao W, Yao Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 132904

[51]Sutter E, Zhang B, Sun M, Sutter P 2019 *ACS Nano* **13** 9352

[52]Zhang L, Zunger A 2015 *Nano Lett.* **15** 949

[53]Wang V, Liu Y C, Kawazoe Y, Geng W T 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4876

[54]Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 *Sci. Rep.* **4** 132638

[55]Gonzalez J M, Oleynik I I 2016 *Phys. Revi. B* **94** 125443

[56]Wu Q, Liu J, Dong Q M, Liu Y, Liang P, Shu H B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 067101 (in Chinese) [吴琼 刘俊 董前民 刘阳 梁培 舒海波 物理学报 63 067101]

[57]Anshory M, Hanna M Y, Adhib Ulil Absor M 2021 *Mater. Today Proc.* **44** 3249

[58]Deb A K, Kumar V 2016 *phys. status solidi B* **254** 1600379

[59]Gomes L C, Carvalho A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 085406

[60]Wang Q, Wu L, Urban A, Cao H, Lu P 2021 *Materials* **14** 1-12

[61]Shi G, Kioupakis E 2015 *Nano Lett.* **15** 6926

[62]Saunders N, Palchoudhury S, Jakowski J, Huang J 2024 *MRS Commun.* **14** 1273

[63]Rouzhahong Y, Wushuer M, Mamat M, Wang Q, Wang Q 2020 *Sci. Rep.* **10** 1-7

Study on the Optical and Electronic Properties of Two-dimensional IV-VI Chalcogenide Compounds

Li Yuefu¹⁾ Guo Ying^{1†)} Li Yizhuo¹⁾ Meng Hao¹⁾ Pan Feng^{1†)} Lu jing^{2†)}

1)(College of Physics and Electrical Engineering, Shaanxi University of Technology,
Hanzhong 723001, China)

2) (Department of Physics, Peking University, Beijing 100867)

Abstract

Two-dimensional IV-VI chalcogenide compounds MX (M = Sn, Ge; X = S, Se, Te), as novel semiconductor materials, have attracted extensive attention owing to their suitable band gaps and excellent optoelectronic properties. In this study, we systematically investigated the effect of layer number on the electronic band structure, density of states (DOS), and optical absorption properties of MX materials using density functional theory (DFT). Our results show that the band gap decreases monotonically with increasing layer number, accompanied by multiple direct-indirect band gap transitions. Specifically, GeSe transitions from a direct band gap in the monolayer to an indirect band gap in multilayers; GeS transitions from an indirect band gap in the monolayer to a direct band gap in multilayers; and SnTe transitions from an indirect band gap in monolayers through quadrilayers to a direct band gap in the

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274002, 12174238), and Shanxi University of Technology Talent Introduction Project (Grant Nos. SLGRC202401, SLGRCQD2134)

† Corresponding author. E-mail: guosophia@163.com, panfeng@snut.edu.cn, jinglu@pku.edu.cn

pentalayer, indicating a critical thickness-driven electronic reconstruction. These transitions indicate a critical thickness-driven electronic reconstruction, originating from the rearrangement of band-edge states induced by interlayer orbital hybridization involving M-p and X-p orbitals. DOS analysis further reveals that the near-band-edge states are predominantly derived from hybridized M-p and X-p orbitals. With increasing thickness, the optical response is significantly modified. The absorption edge exhibits a systematic red shift, consistent with band gap narrowing. Meanwhile, the optical absorption coefficient increases from 10^4 cm^{-1} in monolayers to 10^5 cm^{-1} in pentalayers within the visible to near-infrared range. This enhancement is attributed to an increased joint density of states and strengthened optical transition matrix elements driven by interlayer coupling. These findings demonstrate that the optoelectronic properties of MX materials can be tuned by varying the layer numbers, positioning MX as a promising candidate for channel materials in optoelectronic devices in the post-Moore era.

Keywords: Density functional, Two-dimensional materials, Optical properties, Band structure